[illegible]

ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN UND **C. DRUCKER**

118. BAND, 5./6. HEFT

MIT [illegible] FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

[illegible]

[illegible]

Die Beziehung zwischen der Viskosität und dem Dampfdruck binärer Gemische.

Von

N. A. Yajnik, M. D. Bhalla, R. C. Talwar und M. A. Soofi[1].

(Eingegangen am 28. 8. 25.)

Porter[2]) hat gefunden, dass, wenn man die Viskosität zweier Flüssigkeiten innerhalb eines sehr grossen Temperaturbereichs bestimmt, sich gewisse Temperaturen finden lassen, bei denen beide die gleiche Viskosität besitzen, und wenn man eine Kurve zeichnet mit T und $\frac{T}{T_0}$ als Koordinaten, wobei T_0 die absolute Temperatur der Bezugsflüssigkeit und T diejenige der anderen Flüssigkeit bedeutet, so erhält man eine gerade Linie. T und T_0 sind die Temperaturen, bei denen die Viskosität der beiden Flüssigkeiten gleich gross ist und es lässt sich die Formel $F(M) = F(U) = A + \frac{B}{T}$ anwenden. $F(M)$ ist eine Funktion der Beweglichkeit, und zwar für alle Flüssigkeiten die gleiche. M ist die Beweglichkeit $= \frac{1}{U}$. U bedeutet die Viskosität. A und B sind für jede Flüssigkeit spezifische Konstanten.

Ähnlich können, wenn man die Viskositäten zweier Gemische über ein grosses Temperaturbereich bestimmt, gewisse Temperaturen gefunden werden, bei denen die Viskositäten die gleichen sind, und wenn man, wie bei den Flüssigkeiten, eine Kurve entwirft, erhält man eine gerade Linie und die obige Formel ist anwendbar. Als Beispiel nehmen wir eine 39·21%ige wässerige Lösung von Äthylalkohol und eine 17·4%ige von Propylalkohol. Die Werte sind der Tabelle von Landolt und Börnstein entnommen. Die Zahlen sind die folgenden (Tabelle 1).

Bei der graphischen Darstellung der Ergebnisse wurde eine Gerade erhalten.

---

1) Aus dem Englischen übersetzt von W. Neumann.

2) Phil. Mag. **23**, 458.

Tabelle 1.

Nr.	Viskosität	Temperatur für Propylalkohol in Grad	Temperatur für Äthylalkohol in Grad	$\frac{T}{T_0}$
1	0·0201	17	20	1·012
2	0·01697	25	27·5	1·008
3	0·014	30	33	1·009
4	0·011	35	38	1·009

Porter[1]) fand ein ähnliches Verhalten hinsichtlich des Dampfdruckes der Flüssigkeiten. In ähnlicher Weise können wir, wenn wir den Dampfdruck zweier Gemische über ein sehr grosses Temperaturbereich ermitteln, gewisse Temperaturen finden, bei denen sie die gleichen Dampfdrucke besitzen. So ist die von Porter[1]) angegebene Formel auch auf Gemische anwendbar. Die Dampfdrucke von wässrigem Methyl- und Propylalkohol stammen aus dem Landolt-Börnstein. Die Konzentration des wässrigen Methylalkohols beträgt 49·26 %, während diejenige des Propylalkohols 68·12 % war.

Tabelle 2.

Nr.	Dampfdruck mm	Temperatur für Methylalkohol in Grad	Temperatur für Propylalkohol in Grad	$\frac{T}{T_0}$
1	44	17	21	1·013
2	92	29	33	1·013
3	117	43·7	48	1·013
4	290	54	58·5	1·013

Methylalkohol-Wasser wurde hier als das Bezugsgemisch genommen und die Resultate graphisch aufgetragen.

Die obige Beziehung kann für zwei beliebige Stoffe durch die Gleichung $R = R' + c\,(t' - t)$ ausgedrückt werden. Hier ist R das Verhältnis der absoluten Temperaturen zweier Gemische, die einer, für die beiden Gemische gleichen, Dampftension oder Viskosität entsprechen, R' ist das Verhältnis für eine andere, wieder für beide Gemische gleiche, Dampftension oder Viskosität. c ist eine Zahl, die einen kleinen positiven oder negativen Wert haben kann, und t und t' sind die den beiden Dampfdrucken oder Viskositäten entsprechenden Temperaturen eines der beiden Gemische. Wo $c = 0$ ist, ist $R = R'$,

[1]) Phil. Mag. [6] 13, 724 (1907).

d. h. das Verhältnis der absoluten Temperaturen ist konstant bei allen Viskositäten oder Dampfdrucken; wo c grösser oder kleiner als 0 ist, lässt sich sein Wert leicht ermitteln, durch Berechnung oder indem man die Temperatur des einen der beiden Stoffe als Ordinaten gegen das Verhältnis der absoluten Temperaturen solcher Körper bei entsprechenden Drucken oder Viskositäten als Abszissen graphisch darstellt. Die obigen Fälle sind nur ein Sonderfall eines allgemeineren Gesetzes. Wenn wir andere Gemische untersuchen, finden wir, dass die Punkte auf eine einzige Gerade fallen. So finden wir, dass zwischen den Verhältnissen der absoluten Temperaturen aller Stoffe, sowohl der assoziierten wie der dissoziierten eine Beziehung besteht, die sich für zwei beliebige Stoffe durch die folgende Gleichung ausdrücken lässt: $R = R' + c(t' - t)$. Man findet in allen Fällen, dass die Punkte, die die Beziehung der Verhältnisse des einen gegen den andern darstellen, auf eine einzige Gerade fallen. Es folgt hieraus, dass, wenn wir die Viskositäten oder Dampfdrucke eines Gemisches kennen, wir zwei oder drei genaue Bestimmungen der Viskositäten oder Dampfdrucke eines beliebigen anderen Gemisches bei mässig voneinander entfernten Temperaturen brauchen, um den Dampfdruck oder die Viskositäten dieses Gemisches bei jeder gewünschten Temperatur zu berechnen, oder, besser gesagt, um die Temperatur zu berechnen, die einer beliebigen Dampftension oder Viskosität innerhalb der Grenzen der an dem Bezugsgemisch ausgeführten Bestimmungen entspricht.

Wenn T und T_0 die Temperaturen sind, bei denen die beiden Gemische die gleiche Dampftension oder Viskosität besitzen und T' und T'_0 die beiden anderen Temperaturen sind, bei denen dieselben Gemische einen anderen für beide Gemische gleichen Wert der Viskosität oder Dampfspannung haben, so ist

$$\frac{T_0}{T} - \frac{T'_0}{T'} = c(T' - T),$$

oder, wenn $\frac{T_0}{T}$ gegen T_0 aufgetragen wird, erhält man eine gerade Linie. Aus Obigem ergibt sich, dass zwischen der Viskosität und dem Dampfdruck von Gemischen irgendeine Art von Beziehung besteht. Daher ist die vorliegende Arbeit von dem Gesichtspunkt aus unternommen worden, eine Beziehung zwischen diesen beiden physikalischen Grössen, falls eine solche besteht, aufzufinden, und auch die Gültigkeit verschiedener Mischungsformeln zu prüfen, die von Zeit zu Zeit für die Berechnung der Viskositäten binärer Gemische aus ihren Komponenten vorgeschlagen worden sind.

Zawidzki[1]) hat die Dampfdrucke einer grossen Anzahl binärer Gemische bestimmt, und nach seinen Ergebnissen lassen sich die Gemische in drei Gruppen einteilen:

1. Gerade Linie. 2. Minima. 3. Maxima.

Die folgenden Gemische wurden aus jeder Gruppe ausgewählt:

a) Gemische mit geradlinigem Verlauf:

1. Toluol und Brombenzol.
2. Toluol und Jodbenzol.
3. Benzol und Brombenzol.
4. Benzol und Äthylendichlorid.
5. Propylendibromid und Äthylendibromid.

b) Gemische mit Minima:

1. Pyridin und Propionsäure.
2. Methylalkohol und Jodäthyl.
3. Pyridin und Buttersäure.
4. Pyridin und Essigsäure.
5. Chloroform und Aceton.

c) Gemische mit Maxima:

1. Aceton und Schwefelkohlenstoff.
2. Tetrachlorkohlenstoff und Äthylacetat.
3. Tetrachlorkohlenstoff und Aceton.
4. Tetrachlorkohlenstoff und Äthyljodid.
5. Äthyljodid und Äthylacetat.

Eine grosse Anzahl von Mischungsformeln sind vorgeschlagen worden.

1. Lineare Formel: $A = A_1 V_1 + A_2 V_2$.

Hier ist A die Viskosität des Gemisches, A_1 und A_2 sind die Viskositäten der beiden Komponenten und V_1 und V_2 die Volumina der Flüssigkeiten, in Bruchteilen ausgedrückt.

2. Bingham[2]) untersuchte die gleiche Frage und kam zu dem Schluss, dass nicht die Viskosität, sondern die Fluidität eine wahre lineare Funktion der prozentuellen Konzentration sei. Er schlug die folgende Formel vor:

$$\frac{1}{A} = \frac{V_1}{A_1} + \frac{V_2}{A_2}.$$

A_1, A_2, V_1, V_2 haben die gleiche Bedeutung, wie in der obigen Formel.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **35**, 129 (1900).
[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **35**, 106 (1906).

3. Arrhenius schlug die folgende Formel vor:

$$\log n = V_1 \log n_1 + V_2 \log n_2.$$

N, V_1, V_2, n_1, n_2 haben die gleiche Bedeutung wie vorher.

4. Kendall und Less[1]) geben die Formel

$$\log N = M_1 \log N_1 + M_2 \log N_2,$$

wo N die Viskosität des Gemisches ist. N_1 und N_2 die Viskosität der Komponenten und M_1 und M_2 die molarprozentigen Konzentrationen in 1 cm³ des Gemisches bedeuten.

Diese Gleichung wurde 1921 von Kendall und Monro wie folgt weiter modifiziert:

$$n^{1/3} = a n_1^{1/3} + b n_2^{1/3}.$$

n ist die Viskosität des Gemisches, n_1 und n_2 sind diejenigen der Komponenten, a und b die molarprozentigen Konzentrationen.

Experimentelles.

Die ganzen Chemikalien wurden nach den Standardmethoden gereinigt, mit Ausnahme des Pyridins, von dem die zwischen 112 und

Tabelle 3.

Flüssigkeit	Temperatur in Grad	Dichte D	Zeit T	N	K
		Nr. I.			
$CHCl_3$ . .	25	1·4752	152·8	0·00536	0·00002377
	35	1·436	144·05	0·00497	0·00002376
C_6H_6 . . .	20	0·8782	311·2	0·00649	0·00002375
CCl_4 . . .	20	1·580	258·0	0·00969	0·00002376
	40	1·557	199·8	0·00738	0·00002377
				Mittel =	0·00002376
		Nr. II.			
$CHCl_3$ . .	20	1·4845	128·0	0·00564	0·0000300
CCl_4 . . .	20	1·580	202·0	0·00969	0·0000301
C_6H_6 . . .	20	0·8782	245·15	0·00649	0·0000301
		Nr. III.			
C_6H_6 . . .	50	$D \cdot T = 31·023$		0·00437	0·000141
CCl_4 . . .	50	$D \cdot T = 46·186$		0·00653	0·000144
CH_3COOH	20	$D \cdot T = 84·651$		0·0122	0·000144
	40	$D \cdot T = 63·388$		0·0090	0·000142

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **1**, 128 (1901).

116° überdestillierende Fraktion verwendet wurde. Diese erweist sich als unrein, doch ergibt sich aus den Arbeiten von Zawidzki, dass er die gleiche Probe benutzte. Drei Viskosimeter, die zu dieser Untersuchung gebraucht wurden, waren vorher geeicht worden.

Dies zeigt, dass die Apparatur für die Arbeit geeignet war. Die auf den folgenden Seiten angegebenen Zahlen sind auf Grund der linearen Formel berechnet.

Tabelle 4. Toluol und Brombenzol.

Konzentration von Toluol %	Temperatur 20°		Temperatur 35°		Temperatur 50°	
	Viskosität beob.	Viskosität ber.	Viskosität beob.	Viskosität ber.	Viskosität beob.	Viskosität ber.
100	0·00447	—	0·00382	—	0·00333	—
90	0·00487	0·00491	0·00415	0·00401	0·00362	0·00361
80	0·00528	0·00534	0·00446	0·00423	0·00392	0·00387
70	0·00561	0·00577	0·00475	0·00447	0·00416	0·00414
60	0·00609	0·00620	0·00515	0·00474	0·00442	0·00441
50	0·00652	0·00664	0·00551	0·00504	0·00475	0·00468
40	0·00698	0·00707	0·00585	0·00539	0·00501	0·00495
30	0·00734	0·00750	0·00625	0·00578	0·00533	0·00522
20	0·00776	0·00794	0·00663	0·00624	0·00568	0·00550
10	0·00831	0·00837	0·00696	0·00684	0·00595	0·00577
0	0·00880	—	0·00742	—	0·00610	—

Tabelle 5. Toluol und Chlorbenzol.

Konzentration von Toluol %	Temperatur 20°		Temperatur 35°		Temperatur 50°	
	Viskosität beob.	Viskosität ber.	Viskosität beob.	Viskosität ber.	Viskosität beob.	Viskosität ber.
100	0·00447	—	0·00382	—	0·00333	—
90	0·00477	0·00474	0·00403	0·00403	0·00355	0·00328
80	0·00500	0·00450	0·00427	0·00424	0·00376	0·00372
70	0·00525	0·00526	0·00415	0·00446	0·00397	0·00393
60	0·00555	0·00552	0·00473	0·00466	0·00411	0·00412
50	0·00583	0·00578	0·00490	0·00488	0·00432	0·00432
40	0·00607	0·00604	0·00514	0·00509	0·00455	0·00452
30	0·00632	0·00631	0·00536	0·00530	0·00477	0·00471
20	0·00660	0·00657	0·00558	0·00551	0·00498	0·00491
10	0·00684	0·00683	0·00576	0·00572	0·00519	0·00511
0	0·00709	—	0·00594	—	0·00531	—

Tabelle 6. Benzol und Brombenzol.

Konzentration von Benzol %	Temperatur 18·2°		Temperatur 30°		Temperatur 40°	
	Viskosität beob.	Viskosität ber.	Viskosität beob.	Viskosität ber.	Viskosität beob.	Viskosität ber.
100	0·00654	—	0·00551	—	0·00492	—
90	0·00699	0·00701	0·00600	0·00594	0·00535	0·00530
80	0·00736	0·00749	0·00633	0·00637	0·00563	0·00568
70	0·00786	0·00796	0·00675	0·00680	0·00601	0·00607
60	0·00833	0·00846	0·00718	0·00723	0·00638	0·00645
50	0·00876	0·00891	0·00758	0·00766	0·00674	0·00683
40	0·00923	0·00939	0·00800	0·00809	0·00710	0·00721
30	0·00942	0·00987	0·00819	0·00853	0·00725	0·00759
20	0·01056	0·01034	0·00920	0·00896	0·00821	0·00798
10	0·01086	0·01082	0·00953	0·00939	0·00845	0·00803
0	0·01129	—	0·00982	—	0·00874	—

Tabelle 7. Benzol und Äthylendichlorid.

Volumprozent von $C_2H_4Cl_2$	Temperatur 17°		Temperatur 50°	
	N beob.	N ber.	N beob.	N ber.
0	0·00673	—	0·00441	—
10	0·00687	0·00680	0·00443	0·00451
20	0·00698	0·00704	0·00456	0·00463
30	0·00707	0·00713	0·00463	0·00474
40	—	—	—	—
50	0·00724	0·00744	0·00478	0·00492
60	—	—	—	—
70	0·00746	0·00773	0·00513	0·00529
80	—	—	—	—
90	0·00772	0·00804	0·00543	0·00539
100	0·00814	—	0·00550	—

Tabelle 8. Äthylendibromid und Propylendibromid.

Volumprozent von $C_3H_6Br_2$	Temperatur 17°		Temperatur 40°		Temperatur 85°	
	N beob.	N ber.	N beob.	N ber.	N beob.	N ber.
0	0·00148	—	0·00127	—	0·00104	—
10	0·00145	0·00146	0·00126	0·00125	0·00102	0·00103
20	0·00143	0·00143	0·00124	0·00124	0·00101	0·00101
30	0·00141	0·00142	0·00125	0·00122	0·00102	0·00101
40	0·00139	0·00140	0·00124	0·00121	0·000990	0·000999
50	0·00138	0·00138	0·00118	0·00119	0·000977	0·000982
60	0·00136	0·00136	0·00119	0·00117	0·000973	0·000970
70	0·00132	0·00135	0·00118	0·00116	0·000956	0·000958
80	0·00131	0·00134	0·00112	0·00114	0·000948	0·000946
90	0·00130	0·00129	0·00112	0·00112	0·000934	0·000932
100	0·00126	—	0·00110	—	0·000919	—

Bei der graphischen Darstellung der Ergebnisse für die obigen Gemische findet sich, dass die beobachteten Viskositätswerte mit den nach der linearen Formel berechneten übereinstimmen, daher kommen wir zu der folgenden wichtigen Schlussfolgerung: Wenn die Dampfdruckkurve eines Gemisches eine gerade Linie ist, ist auch die Viskositätskurve eine gerade Linie.

Typus II.

Tabelle 9. Pyridin und Propionsäure.

Volumkonzentration der Säure %	Temperatur 20°		Temperatur 40°		Temperatur 80°	
	Viskosität beob.	Viskosität ber.	Viskosität beob.	Viskosität ber.	Viskosität beob.	Viskosität ber.
100	0·00759	—	0·00571	—	0·00371	—
90	0·00863	0·00811	0·00657	0·00586	0·00412	0·00380
80	0·01047	0·00864	0·00772	0·00601	0·00474	0·00389
70	0·01326	0·00918	0·00968	0·00618	0·00588	0·00378
60	0·02014	0·00971	0·01123	0·00632	0·00650	0·00407
50	0·02144	0·01023	0·01341	0·00647	0·00727	0·00416
40	0·02275	0·01086	0·01507	0·00663	0·00768	0·00425
30	0·02549	0·01139	0·01813	0·00678	0·00781	0·00434
20	0·02232	0·01182	0·01450	0·00694	0·00676	0·00443
10	0·01555	0·01235	0·01149	0·00709	0·00624	0·00451
0	0·01298	—	0·00724	—	0·00461	—

Tabelle 10. Methylalkohol und Äthyljodid.

Konzentration des Alkohols %	Temperatur 20°		Temperatur 35°		Temperatur 45°	
	Viskosität beob.	Viskosität ber.	Viskosität beob.	Viskosität ber.	Viskosität beob.	Viskosität ber.
100	0·00450	—	0·00410	—	0·00328	—
90	0·00451	0·00453	0·00412	0·00413	0·00443	0·00336
80	0·00456	0·00456	0·00414	0·00415	0·00354	0·00343
70	0·00465	0·00459	0·00420	0·00417	0·00364	0·00351
60	0·00471	0·00463	0·00429	0·00420	0·00370	0·00356
50	0·00473	0·00467	0·00448	0·00422	0·00376	0·00366
40	0·00479	0·00471	0·00448	0·00425	0·00386	0·00371
30	0·00480	0·00475	0·00447	0·00427	0·00390	0·00389
20	0·00481	0·00478	0·00438	0·00432	0·00394	0·00389
10	0·00483	0·00483	0·00436	0·00432	0·00398	0·00296
0	0·00487	—	0·00435	—	0·00404	—

Tabelle 11. Pyridin und Buttersäure.

Volumprozent der Säure	Temperatur 18·2°		Temperatur 30°		Temperatur 40°	
	Viskosität beob.	Viskosität ber.	Viskosität beob.	Viskosität ber.	Viskosität beob.	Viskosität ber.
100	0·01844	—	0·01422	—	0·01209	—
90	0·03726	0·01764	0·02290	0·01368	0·01800	0·01161
80	0·03996	0·01686	0·02799	0·01315	0·02170	0·01120
70	0·03909	0·01607	0·02772	0·01261	0·02169	0·01064
60	0·03318	0·01529	0·02423	0·01208	0·01961	0·01015
50	0·02676	0·01450	0·02054	0·01155	0·01674	0·00967
40	0·02036	0·00137	0·01670	0·01090	0·01378	0·00918
30	0·01685	0·00137	0·01167	0·01048	0·01157	0·00870
20	0·01377	0·001290	0·01065	0·00994	0·00963	0·00821
10	0·01169	0·001213	0·00998	0·00941	0·00835	0·00773
0	0·01056	—	0·00888	—	0·00724	—

Tabelle 12. Pyridin und Essigsäure.

Volumprozent der Säure	Temperatur 20°		Temperatur 40°		Temperatur 80°	
	N beob.	N ber.	N beob.	N ber.	N beob.	N ber.
0	0·00743	—	0·00599	—	0·00473	—
10	0·00797	0·00785	0·00664	0·00633	0·00556	0·00484
20	0·00873	0·00841	0·00773	0·00666	0·00573	0·00496
30	0·01031	0·00852	0·00777	0·00699	0·00600	0·00505
40	0·01203	0·00947	0·00871	0·00729	0·00656	0·00515
50	0·01574	0·00994	0·01067	0·00761	0·00690	0·00526
60	0·02090	0·01006	0·01306	0·00790	0·00730	0·00573
70	0·02557	0·01072	0·01557	0·00819	0·00796	0·00554
80	0·02997	0·01114	0·01757	0·00848	0·01017	0·00550
90	0·02501	0·01121	0·01478	0·00870	0·00816	0·00557
100	0·01202	—	0·00900	—	0·00465	—

Tabelle 13. Aceton und Chloroform.

Volumprozent von Chloroform	Temperatur 15°		Temperatur 25°		Temperatur 35°	
	N beob.	N ber.	N beob.	N ber.	N beob.	N ber.
0	0·00351	—	0·00332	—	0·00329	—
10	0·00380	0·00368	0·00363	0·00345	0·00346	0·00341
20	0·00406	0·00386	0·00375	0·00363	0·00359	0·00355
30	0·00431	0·00404	0·00395	0·00380	0·00370	0·00370
40	0·00467	0·00427	0·00438	0·00399	0·00397	0·00385
50	0·00492	0·00449	0·00447	0·00419	0·00438	0·00400
60	0·00509	0·00473	0·00479	0·00440	0·00459	0·00411
70	0·00549	0·00498	0·00501	0·00463	0·00480	0·00435
80	0·00567	0·00514	0·00528	0·00487	0·00486	0·00452
90	0·00606	0·00557	0·00532	0 00513	0·00492	0·00475
100	0·00588	—	0·00541	—	0·00497	—

Nachdem die Kurven für diese Gemische gezeichnet waren, ergab ihr Studium, dass die beobachteten Werte der Viskosität viel höher lagen als die berechneten, und so finden wir: Wo die Dampfdruckkurve eines Gemisches durch ein Minimum geht, geht die Viskositätskurve durch ein Maximum.

Typus III.

Tabelle 14.

Aceton und Schwefelkohlenstoff.

Aceton %	Temperatur 15°		Temperatur 25°		Temperatur 35°	
	N beob.	*N* ber.	*N* beob.	*N* ber.	*N* beob.	*N* ber.
100	0·00304	—	0·00278	—	0·00241	—
90	0·00299	0·00311	0·00267	0·00282	0·00240	0·00249
80	0·00282	0·00319	0·00252	0·00289	0·00239	0·00256
70	0·00283	0·00326	0·00263	0·00295	0·00247	0·00264
60	0·00306	0·00334	0·00278	0·00300	0·00259	0·00272
50	0·00308	0·00341	0·00281	0·00306	0·00265	0·00280
40	0·00312	0·00349	0·00292	0·00311	0·00273	0·00288
30	0·00327	0·00356	0·00301	0·00316	0·00287	0·00296
20	0·00344	0·00367	0·00317	0·00321	0·00296	0·00304
10	0·00358	0·00371	0·00327	0·00327	0·00304	0·00312
0	0·00379	—	0·00333	—	0·00320	—

Tabelle 15.

Äthyljodid und Tetrachlorkohlenstoff.

Volumprozent von Tetrachlorkohlenstoff	Temperatur 25°		Temperatur 35°		Temperatur 50°	
	N beob.	*N* ber.	*N* beob.	*N* ber.	*N* beob.	*N* ber.
100	0·00487	—	0·00435	—	0·00405	—
90	0·00521	0·00529	0·00434	0·00476	0·00412	0·00422
80	0·00530	0·00571	0·00447	0·00517	0·00410	0·00440
70	0·00549	0·00613	0·00471	0·00558	0·00426	0·00459
60	0·00582	0·00655	0·00485	0·00599	0·00436	0·00477
50	0·00587	0·00697	0·00501	0·00640	0·00454	0·00495
40	0·00619	0·00739	0·00526	0·00687	0·00483	0·00514
30	0·00638	0·00781	0·00551	0·00722	0·00497	0·00532
20	0·00656	0·00824	0·00573	0·00763	0·00507	0·00550
10	0·00702	0·00806	0·00581	0·00804	0·00521	0·00569
0	0·00824	—	0·00745	—	0·00587	—

Tabelle 16. Tetrachlorkohlenstoff und Aceton.

Volumprozent von Tetrachlorkohlenstoff	Temperatur 18·2°		Temperatur 30°		Temperatur 40°	
	N beob.	*N* ber.	*N* beob.	*N* ber.	*N* beob.	*N* ber.
100	0·00976	—	0·00871	—	0·00849	—
90	0·00868	0·00913	0·00748	0·00816	0·00675	0·00793
80	0·00770	0·00859	0·00676	0·00760	0·00605	0·00737
70	0·00682	0·00786	0·00605	0·00705	0·00543	0·00681
60	0·00618	0·00722	0·00553	0·00650	0·00503	0·00625
50	0·00566	0·00658	0·00510	0·00595	0·00463	0·00510
40	0·00521	0·00595	0·00474	0·00539	0·00434	0·00515
30	0·00463	0·00531	0·00422	0·00484	0·00384	0·00458
20	0·00425	0·00468	0·00399	0·00429	0·00358	0·00402
10	0·00385	0·00404	0·00355	0·00374	0·00325	0·00345
0	0·00341	—	0·00318	—	0·00290	—

Tabelle 17. Tetrachlorkohlenstoff und Äthylacetat.

Volumprozent von Äthylacetat	Temperatur 15°		Temperatur 35°		Temperatur 50°	
	N beob.	*N* ber.	*N* beob.	*N* ber.	*N* beob.	*N* ber.
0	0·00969	—	0·00791	—	0·00654	—
10	0·00883	0·00907	0·00749	0·00750	0·00623	0·00626
20	0·00841	0·00850	0·00711	0·00707	0·00606	0·00599
30	0·00761	0·00796	0·00671	0·00664	0·00581	0·00572
40	0·00731	0·00745	0·00641	0·00640	0·00566	0·00547
50	0·00691	0·00697	0·00627	0·00606	0·00550	0·00523
60	0·00624	0·00652	0·00577	0·00575	0·00516	0·00500
70	0·00593	0·00607	0·00552	0·00543	0·00495	0·00478
80	0·00565	0·00571	0·00524	0·00516	0·00470	0·00457
90	0·00532	0·00534	0·00481	0·00486	0·00441	0·00437
100	0·00499	—	0·00463	—	0·00417	—

Tabelle 18. Äthyljodid und Äthylacetat.

Volumprozent von Äthylacetat	Temperatur 18°		Temperatur 35°		Temperatur 50°	
	N beob.	*N* ber.	*N* beob.	*N* ber.	*N* beob.	*N* ber.
0	0·00916	—	0·00886	—	0·00868	—
10	0·00871	0·00869	0·00830	0·00828	0·00814	0·00813
20	0·00819	0·00824	0·00796	0·00782	0·00775	0·00766
30	0·00771	0·00777	0·00749	0·00747	0·00746	0·00715
40	0·00716	0·00728	0·00683	0·00701	0·00684	0·00667
50	0·00688	0·00678	0·00650	0·00668	0·00640	0·00621
60	0·00643	0·00648	0·00606	0·00603	0·00592	0·00577
70	0·00610	0·00608	0·00577	0·00576	0·00561	0·00534
80	0·00563	0·00567	0·00550	0·00535	0·00527	0·00492
90	0·00524	0·00529	0·00505	0·00499	0·00481	0·00454
100	0·00492	—	0·00463	—	0·00417	—

Die Ergebnisse wurden graphisch aufgetragen, und aus dem Studium der Kurven ergibt sich: Wo die Dampfdruckkurve eines Gemisches durch ein Maximum geht, geht die Viskositätskurve durch ein Minimum.

Gültigkeit der verschiedenen Formeln.

Die Werte für alle Mischungsformeln wurden für die obigen Gemische berechnet, aber es zeigte sich, dass keine von ihnen in allen Fällen anwendbar war. Die lineare Formel passte besser für Gemische mit gerader Dampfdruckkurve, während sie sich in anderen Fällen als gar nicht anwendbar erwies.

Die Binghamsche Fluiditätsformel ist auf die obigen Gemische auch gut anwendbar und gibt gute Resultate.

Die logarithmische Formel von Arrhenius erweist sich bei manchen Gemischen als anwendbar, wenn von der einen Komponente wenigstens 90% vorhanden sind. In anderen Fällen gilt sie gar nicht.

Kendall und Monros Formel zeigt sich als brauchbar bei Jodäthyl und Tetrachlorkohlenstoff bei 50°, Methylalkohol und Jodäthyl bei 20°, Toluol und Brombenzol und bei Toluol und Chlorbenzol.

Die Übereinstimmung ist besser bei hohen als bei niedrigen Temperaturen. Indessen ist auch sie nicht in allen Fällen anwendbar.

Das Versagen der obigen Formeln ist nicht überraschend im Hinblick auf die Tatsache, dass keine von ihnen die Assoziation, Dissoziation oder Volumänderung beim Mischen der beiden Flüssigkeiten berücksichtigt.

Zusammenfassung.

Als Ergebnis der vorliegenden Untersuchung sind die folgenden Resultate gefunden worden:

1. Wenn man den Dampfdruck von zwei Gemischen über ein sehr grosses Temperaturbereich bestimmt, lassen sich gewisse Temperaturen finden, bei denen ihre Dampfdrucke gleich gross sind, und wenn man eine Kurve zeichnet, die das Verhältnis ihrer absoluten Temperaturen gegen die absoluten Temperaturen des einen Gemisches darstellt, erhält man eine Gerade.

2. Auch die Viskositäten von Gemischen stehen in ähnlicher Beziehung.

3. a) Wenn die Dampfdruckwerte eines Gemisches durch eine Gerade dargestellt werden, ist auch die Viskositätskurve eine gerade Linie.

b) Wenn die Dampfdruckkurve eines Gemisches durch ein Minimum geht, zeigt die Viskositätskurve ein Maximum.

c) Wenn die Dampfdruckkurve durch ein Maximum geht, zeigt die Viskositätskurve ein Minimum.

4. Alle Mischungsformeln sind von begrenzter Anwendbarkeit. Die lineare Formel ist bei idealen Gemischen anwendbar.

Lahore (Indien), Chemische Laboratorien, Forman Christian College.

Die Dissoziation der schwachen Elektrolyte in wässerig-alkoholischen Lösungen.

III. Die Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und Alkoholempfindlichkeit der zweibasischen Säuren in Äthylalkohol.

Von

Michiharu Mizutani.

(Aus dem Biochemischen Institut der Aichi-Medizinischen Universität zu Nagoya, Japan.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 1. 8. 25.)

In dieser Mitteilung sollen die Messungen der in unserem Sinne reduzierten Dissoziationskonstanten für wässerig-alkoholische Lösungen auf die zweibasischen Säuren ausgedehnt werden. Das pH, welches in einer Lösung von 0·02 Mol pro Liter der betreffenden Säure mit 0·01 Mol Natronlauge bzw. mit 0·03 Mol Natronlauge in der wässerig-alkoholischen Lösung gemessen wird, wurde dementsprechend als die erste bzw. zweite logarithmische Dissoziationskonstante, pK_1 und pK_2, bezeichnet. Nur bei Konstanten $> 10^{-3}$ wird der gemessene pH-Wert nicht unmittelbar gleich der logarithmischen Konstanten gesetzt, sondern in folgender Weise korrigiert. Allgemein gültig ist der Ansatz

$$K = \frac{[H^+]\ [\text{Säure-Ionen}]}{[\text{undissoziierte Säure}]}. \qquad (1)$$

Wenn die Säure genügend schwach ist, so kann man in einem Gemisch der Säure mit ihrem Na-Salz [Säure-Ionen] = [Na-Salz der Säure] setzen, und [undissoziierte Säure] = [freie Säure]. Ist aber die Säure stärker, so liefert sie selbst in Gemisch mit ihrem Na-Salz durch Dissoziation einen messbaren Beitrag zu den Säure-Ionen, und wir müssen die Formel schreiben

$$K = \frac{[H^+]\,([Na\text{-Salz}] + [H^+])}{[\text{freie Säure}] - [H^+]}. \qquad (2)$$

Für äusserst verdünnte und reinwässerige Lösungen, in denen man alle Konzentrationen gleich den Aktivitäten setzen kann, ist dieser

Ansatz einwandsfrei. Wenn wir aber die Aktivitäten der H-Ionen nicht mehr gleich ihrer Konzentration setzen dürfen, besonders also, wenn wir von reinwässerigen allmählich zu alkoholischen Lösungen übergehen, so entsteht die Schwierigkeit, dass wir die Konzentration der H-Ionen, welche in der Formel (2) sowohl über und unter dem Bruchstrich als Summand auftritt, nicht mehr kennen, da unsere Methode immer nur die auf wässerige Lösungen reduzierte H-Ionenaktivität ergibt. Diese Schwierigkeit ist bis jetzt nicht zu überwinden. Für reinwässerige Lösungen ist die Korrektur, welche die Formel (2) gegenüber (1) verursacht, zu vernachlässigen, wenn die Konstante von der Grössenordnung 10^{-4} oder kleiner ist. Selbst für Konstanten von etwa $= 10^{-3}$ bei Anwendungen 0·01 norm. Lösungen von Säure + Salz beträgt die Korrektur nur 20 %. Dagegen wird die Korrektur schon sehr gross für eine Konstante von etwa $= 10^{-2}$. Von unserem Versuchsmaterial erreichen die ersten Dissoziationskonstanten der Oxalsäure und der Maleinsäure so hohe Werte. Bei diesen werden wir daher lieber die Formel (2) anwenden, da sie voraussichtlich besser sein wird als (1), aber wir werden uns bewusst bleiben, dass hier eine gewisse Unsicherheit bestehen bleibt, und wir werden sie nur mit Vorsicht zu Schlussfolgerungen benutzen. Die Technik der Messung ist genau die der früheren Messungen. Die Resultate sind in folgenden Tabellen notiert.

Tabelle 1.

pK' der Oxalsäure.

Alkoholgehalt in Volumprozent	Temperatur in Grad	PD gegen Kalomel-elektrode	pK'	Korrigiertes pK'
		1. Stufe.		
0	21	368·4	2·09	1·15 (?)
20	21	372·2	2·15	1·38 (?)
40	21	384·9	2·37	1·97 (?)
60	21	404·0	2·70	2·52 (?)
		2. Stufe.		
0	18	478·0	3·96	—
10	18	491·7	4·19	—
20	18	504·1	4·41	—
30	18	521·6	4·71	—
40	18	544·7	5·11	—

Tabelle 2. *pK'* der Malonsäure.

Alkoholgehalt in Volumprozent	Temperatur in Grad	PD gegen Kalomel-elektrode	*pK'*	Korrigiertes *pK'*
		1. Stufe.		
0	18	416·1	2·90	2·80
20	18	425·5	3·05	—
40	18	443·4	3·36	—
60	18	466·5	3·76	—
80	18	494·0	4·24	—
90	18	511·6	4·54	—
		2. Stufe.		
0	18	560·4	5·38	—
20	18	584·6	5·80	—
40	18	624·5	6·49	—
60	18	666·6	7·22	—
80	18	709·5	7·97	—

Tabelle 3. *pK'* der Bernsteinsäure.

Alkoholgehalt in Volumprozent	Temperatur in Grad	PD gegen Kalomel-elektrode	*pK'*
	1. Stufe.		
0	18	485·6	4·09
20	18	500·4	4·35
40	18	528·0	4·82
60	18	559·1	5·36
80	18	597·3	6·02
90	18	617·0	6·36
	2. Stufe.		
0	18	563·0	5·43
20	18	580·1	5·72
40	18	610·3	6·25
60	18	645·4	6·86
80	18	690·5	7·64

Tabelle 4. *pK'* der Glutarsäure.

Alkoholgehalt in Volumprozent	Temperatur in Grad	PD gegen Kalomel-elektrode	*pK'*
	1. Stufe.		
0	20·5	489·5	4·16
20	20·5	505·7	4·44
40	20·5	536·1	4·96
60	20·5	571·0	5·56
80	20·5	617·8	6·36

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Alkoholgehalt in Volumprozent	Temperatur in Grad	PD gegen Kalomel-elektrode	*pK'*
2. Stufe.			
0	20·5	554·3	5·27
20	20·5	572·3	5·58
40	20·5	604·5	6·13
60	20·5	639·5	6·73
80	20·5	684·5	7·51

Tabelle 5. *pK'* der Äpfelsäure.

Alkoholgehalt in Volumprozent	Temperatur in Grad	PD gegen Kalomel-elektrode	*pK'*
1. Stufe.			
0	18	442·3	3·33
20	18	457·3	3·60
40	18	481·0	4·01
60	18	510·8	4·53
80	18	541·5	5·05
2. Stufe.			
0	18	530·6	4·87
20	18	548·7	5·18
40	18	575·9	5·65
60	18	608·5	6·22
70	18	628·3	6·56

Tabelle 6. *pK'* der Fumarsäure.

Alkoholgehalt in Volumprozent	Temperatur in Grad	PD gegen Kalomel-elektrode	*pK'*	Korrigiertes *pK'*
1. Stufe.				
0	18	404·1	2·68	2·50
20	18	422·6	2·98	2·91
40	18	455·0	3·56	—
60	18	494·5	4·24	—
70	18	517·8	4·64	—
2. Stufe.				
0	18	496·7	4·28	—
20	18	508·1	4·48	—
40	18	539·3	5·02	—
60	18	577·3	5·68	—
70	18	599·2	6·05	—

Tabelle 7. pK' der Maleinsäure.

Alkoholgehalt in Volumprozent	Temperatur in Grad	PD gegen Kalomel-elektrode	pK'	Korrigiertes pK'
		1. Stufe.		
0	18	372·5	2·13	1·30
20	18	374·7	2·17	1·46
40	18	382·4	2·29	1·80
60	18	393·9	2·53	2·27
80	18	413·7	2·84	2·72
90	18	418·9	2·93	2·89
		2. Stufe.		
0	18	593·3	5·95	—
20	18	630·6	6·60	—
40	18	681·6	7·48	—
60	18	731·8	8·35	—
80	18	775·8	9·12	—

Tabelle 8. pK' der *o*-Phthalsäure.

Alkoholgehalt in Volumprozent	Temperatur in Grad	PD gegen Kalomel-elektrode	pK'	Korrigiertes pK'
		1. Stufe.		
0	18	415·8	2·88	2·77
20	18	428·0	3·09	—
40	18	448·2	3·44	—
60	18	471·4	3·84	—
80	18	495·8	4·27	—
90	18	508·0	4·48	—
		2. Stufe.		
0	18	537·2	4·98	—
20	18	576·0	5·65	—
40	18	628·5	6·56	—
60	18	678·4	7·43	—
80	18	717·8	8·11	—

Die Resultate sind in Fig. 1 graphisch dargestellt, wo die Abszisse den Alkoholgehalt in Volumprozent, die Ordinate die Abweichung des Logarithmus der Dissoziationskonstanten von dem Werte für reines Wasser bedeutet. Zur Beurteilung dieser Kurve mag die Kurve für die Alkoholempfindlichkeit der Essigsäure als Massstab dienen. Sie konnte aus räumlichen Gründen nicht direkt in das Diagramm eingetragen werden, sie ist aber in ihrer Neigung praktisch gleich der Kurve von „Äpfelsäure 2“, welche statt dessen als Massstab dienen

kann. Betrachten wir nun die Oxalsäure, so erscheint uns der Einfluss des Alkohols auf die erste Konstante aus den erörterten Gründen so schwer zu beurteilen, dass wir sie übergehen wollen. Von der zweiten Konstante der Oxalsäure erkennt man, dass sie stärker alkoholempfindlich, als die der Essigsäure ist. Bei der Malonsäure ist die Alkoholempfindlichkeit der ersten Stufe sicher grösser, und die der

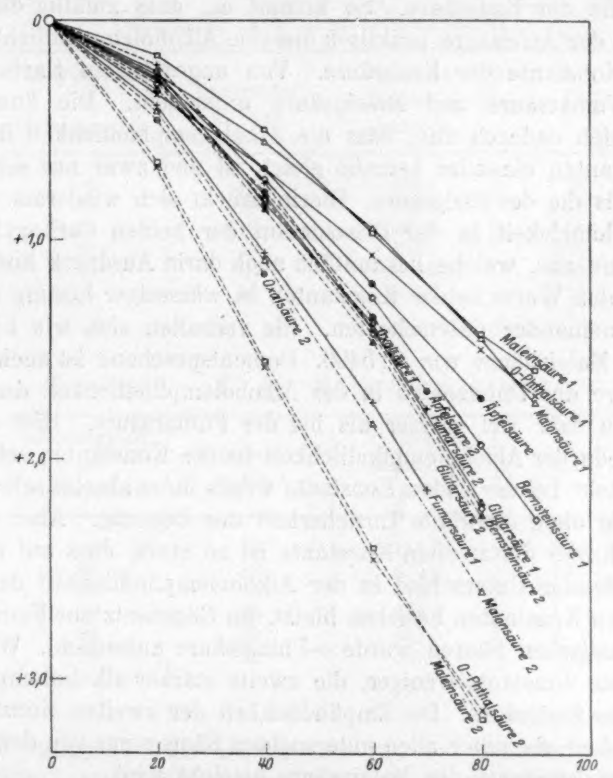


Fig. 1. Abszisse: Gehalt an Äthylalkohol in Volumprozent. Ordinate: Abweichung des pK' gegen den Wert in rein wässeriger Lösung.

zweiten Konstante sicher kleiner, als die der Essigsäure. Bei der Bernsteinsäure ist die Alkoholempfindlichkeit beider Konstanten praktisch einander und der der Essigsäure gleich. In noch höherem Mass gilt das für Glutarsäure. Das allgemeine Prinzip scheint also zu sein, dass die Alkoholempfindlichkeit zweier Carboxylgruppen, wenn sie innerhalb des Moleküls räumlich weit entfernt sind, gleich ist. Wenn sie aber räumlich einander näher stehen, ist die Alkoholempfindlich-

keit der ersten Carboxylgruppe grösser, die der zweiten kleiner, als die der einfachen Karbonsäure. Von den Oxysäuren wurde die Äpfelsäure untersucht. Sie unterscheidet sich nur wenig von der ihr verwandten Bernsteinsäure, und der Sinn der Abweichung ist, dass beide Konstanten etwas weniger alkoholempfindlich werden, in derselben Weise wie auch die Konstante der Milchsäure etwas unempfindlicher ist, als die der Essigsäure. So kommt es, dass zufällig die zweite Konstante der Äpfelsäure praktisch dieselbe Alkoholempfindlichkeit hat, wie die Konstante der Essigsäure. Von ungesättigten Karbonsäuren wurden Fumarsäure und Maleinsäure untersucht. Die Fumarsäure zeichnet sich dadurch aus, dass die Alkoholempfindlichkeit ihrer beiden Konstanten einander beinahe gleich ist und zwar nur sehr wenig grösser, als die der Essigsäure. Hierin drückt sich wiederum die relative Unabhängigkeit in der Dissoziation der beiden Carboxylgruppen dieser Säure aus, welche bekanntlich auch darin Ausdruck findet, dass die absoluten Werte beider Konstanten in wässeriger Lösung sich nur wenig voneinander unterscheiden. Sie verhalten sich wie 1 : 29, dagegen für Maleinsäure wie 1 : 5400. Dementsprechend ist auch bei der Maleinsäure der Unterschied in der Alkoholempfindlichkeit der beiden Konstanten sehr viel grösser als bei der Fumarsäure. Hier sind die Unterschiede der Alkoholempfindlichkeit beider Konstanten sehr gross. Zwar besteht bei der ersten Konstante wegen ihres absolut sehr grossen Wertes die oben erwähnte Unsicherheit der Deutung. Aber die Neigung der Kurve der zweiten Konstante ist so stark, dass auf alle Fälle ein bedeutender Unterschied in der Alkoholempfindlichkeit der ersten und zweiten Konstanten bestehen bleibt, im Gegensatz zur Fumarsäure. Von aromatischen Säuren wurde *o*-Phthalsäure untersucht. Wiederum ist die erste Konstante weniger, die zweite stärker alkoholempfindlich, wie die der Essigsäure. Die Empfindlichkeit der zweiten Konstante ist so gross, dass sie unter allen untersuchten Säuren nur von der zweiten Dissoziationskonstante der Maleinsäure erreicht wird.

Das allgemeine Resultat ist folgendes. Befinden sich beide Carboxylgruppen räumlich weit voneinander, so behalten sie angenähert ihre Selbständigkeit. Die Alkoholempfindlichkeit beider Konstanten ist ziemlich dieselbe, und zwar etwa dieselbe, wie die der zugehörigen einbasischen Säuren. Je näher beide Carboxylgruppen sich innerhalb des Moleküls befinden, um so stärker sind die Abweichungen von dieser Regel, und zwar wird in diesem Fall die erste Konstante weniger, die zweite Konstante stärker alkoholempfindlich, als für die entsprechenden einbasischen Säuren zu erwarten wäre.

Nachtrag betreffend die einbasischen Säuren.

Die Untersuchungen der vorigen Mitteilung über die einbasischen Säuren wurden noch für einige einbasischen Säuren ergänzt, und zwar Glykolsäure und Chloressigsäure.

Tabelle 9. *pK'* der Glykolsäure.

Alkoholgehalt in Volumprozent	Temperatur in Grad	PD gegen Kalomel-elektrode	*pK'*
0	18	468·5	3·78
20	18	482·4	4·02
40	18	507·8	4·46
60	18	538·8	5·00
80	18	573·5	5·60
95	18	603·2	6·12

Tabelle 10. *pK'* der Monochloressigsäure.

Alkoholgehalt in Volumprozent	Temperatur in Grad	PD gegen Kalomel-elektrode	*pK'*
0	18	414·7	2·86
20	18	425·9	3·05
40	18	449·7	3·47
60	18	482·9	4·04
80	18	521·5	4·71
95	18	556·6	5·32

Der Unterschied der Glykolsäure von der Essigsäure ist in demselben Sinne, wie der von Milchsäure und Propionsäure. Die Alkoholempfindlichkeit wird durch die Hydroxylgruppe etwas vermindert. Auch durch die Einführung von Chlor (Mono-Chloressigsäure) wird die Alkoholempfindlichkeit ein wenig verringert. Es ist aber auffällig, wie wenig das der Fall ist, während doch die absolute Grösse der Konstante durch die Chlorierung sehr wesentlich beeinflusst wird. Man sieht an diesem Beispiel besonders gut, dass die absolute Grösse der Konstante in keiner erkennbaren Beziehung zu ihrer Alkoholempfindlichkeit steht. Ferner wurde noch zum Vergleich Phenol, Resorcin und *p*-Chlorphenol untersucht.

Tabelle 11. *pK'* der Phenol.

Alkoholgehalt in Volumprozent	Temperatur in Grad	PD gegen Kalomel-elektrode	*pK'*
0	18	823·5	9·94
20	18	845·8	10·33
40	18	880·4	10·93
60	18	919·1	11·60
80	18	952·5	12·18
90	18	972·0	12·51
95	18	989·9	12·83

Tabelle 12. *pK'* der *p*-Chlorphenol.

Alkoholgehalt in Volumprozent	Temperatur in Grad	PD gegen Kalomel-elektrode	*pK'*
0	18	793·2	9·42
20	18	808·8	9·69
40	18	845·2	10·32
60	18	878·0	10·89
80	18	910·0	11·44
95	18	933·6	11·85

Tabelle 13. *pK'* der Resorcin.

Alkoholgehalt in Volumprozent	Temperatur in Grad	PD gegen Kalomel-elektrode	*pK'*
0	18	792·5	9·40
20	18	817·4	9·83
40	18	856·3	10·50
60	18	897·2	11·21
80	18	934·8	11·86
95	18	962·8	12·35

Die Unterschiede in der Alkoholempfindlichkeit zwischen Phenol und Resorcin sind nicht gross. Der Einfluss des Chlor ist aber deutlich und in demselben Sinne, wie bei der Essigsäure.

Die Dissoziation der schwachen Elektrolyte in wässerig-alkoholischen Lösungen.

IV. Die Dissoziation der schwachen Elektrolyte in Methylalkohol.

Von

Michiharu Mizutani.

(Aus dem Biochemischen Institut der Aichi-Medizinischen Universität zu Nagoya, Japan.)

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 1. 8. 25.)

Die Versuchanordnung war dieselbe wie für Äthylalkohol[1]). Der benutzte Methylalkohol war ein Präparat von Merck, welches nach der Methode von N. Bjerrum und L. Zechmeister[2]) über Magnesium destilliert worden war, und ein spezifisches Gewicht 0·796 hatte. Die Korrektur der elektromotorischen Kräfte wegen des partialen Dampfdruckes des Methylalkohol in der Wasserstoffatmosphäre der Gaselektrode wurde unter Benutzung der Zahlen von Kanowalow (aus Landolt-Börnstein, physikalisch-chemische Tabellen) über dem Dampfdruck des Methylalkohol in wässerigen Gemischen berechnet. Die Korrektur beträgt z. B. für eine Mischung von Methylalkohol und Wasser bei 18°

$$\frac{0{\cdot}0577}{2} \log \frac{760 - a}{760 - b} \text{ Volt},$$

wo a den Partialdruck des Wasserdampfs über reinem Wasser und b den Partialdruck des Dampfes von Wasser und Methylalkohol zusammengenommen über dem Gemisch bei 18° bedeutet. Das Vorzeichen der Korrektur hat den Sinn, dass die aus der unkorrigierten elektromotorischen Kraft berechnete Aktivität der H-Ionen zu gross ausfällt. Es ergibt sich, dass selbst in dem ungünstigsten Fall die Korrektur 1 Millivolt nicht überschreitet.

I. Versuche mit einbasischen Säuren.

Alle Versuche wurden in Mischungen von 0·01 Mol freier Säure + 0·01 Mol ihres Natriumsalzes pro Liter Lösungsmittel ausgeführt. Sie ergaben folgende Resultate (Tabelle 1—13).

---
[1]) Siehe die vorangegangenen Mitteilungen.
[2]) Ber. d. D. Chem. Ges. **56**, 894 (1923).

Tabelle 1. *pK'* der Ameisensäure.

Alkoholgehalt in Volumprozent	Temperatur in Grad	PD gegen Kalomelelektrode	Korrektur wegen des Dampfdrucks	*pK'*
0	18	460·4	460·4	3·65
20	18	467·0	466·8	3·76
40	18	479·3	478·9	3·97
60	18	502·0	501·5	4·36
80	18	524·6	525·4	4·78
95	18	555·0	555·9	5·30

Tabelle 2. *pK'* der Essigsäure.

Alkoholgehalt in Volumprozent	Temperatur in Grad	PD gegen Kalomelelektrode	Korrektur wegen des Dampfdrucks	*pK'*
0	18	519·8	519·8	4·68
20	18	532·6	532·8	4·90
40	18	555·8	556·2	5·31
60	18	584·5	585·0	5·81
80	18	616·6	617·4	6·37
90	18	633·2	634·0	6·66

Tabelle 3. *pK'* der Propionsäure.

Alkoholgehalt in Volumprozent	Temperatur in Grad	PD gegen Kalomelelektrode	Korrektur wegen des Dampfdrucks	*pK'*
0	19	530·2	530·2	4·86
20	19	544·0	544·2	5·10
40	19	570·7	571·1	5·57
60	19	600·4	600·9	6·09
80	19	635·2	636·0	6·68
90	19	653·6	653·8	6·99

Tabelle 4. *pK'* der Buttersäure.

Alkoholgehalt in Volumprozent	Temperatur in Grad	PD gegen Kalomelelektrode	Korrektur wegen des Dampfdrucks	*pK'*
0	19	526·4	526·4	4·79
20	19	542·8	543·0	5·08
40	19	569·5	569·9	5·54
60	19·5	601·6	602·1	6·10
80	19·5	636·0	636·8	6·70
90	19·5	651·0	651·8	6·96

Tabelle 5. *pK'* der Iso-Valeriansäure.

Alkoholgehalt in Volumprozent	Temperatur in Grad	PD gegen Kalomel-elektrode	Korrektur wegen des Dampfdrucks	*pK'*
0	19	521·5	521·5	4·71
20	19	537·1	537·3	4·98
40	19	568·0	568·4	5·52
60	19	599·7	600·2	6·07
80	19	634·4	635·2	6·67
90	19	647·7	648·6	6·90

Tabelle 6. *pK'* der Milchsäure.

Alkoholgehalt in Volumprozent	Temperatur in Grad	PD gegen Kalomel-elektrode	Korrektur wegen des Dampfdrucks	*pK'*
0	19·5	463·0	463·0	3·72
20	19·5	478·3	478·1	3·96
40	20·0	502·0	501·6	4·37
60	20·0	527·9	528·5	4·83
80	20·0	560·4	561·3	5·39
90	20·0	577·0	578·0	5·68

Tabelle 7. *pK'* der Glykolsäure.

Alkoholgehalt in Volumprozent	Temperatur in Grad	PD gegen Kalomel-elektrode	Korrektur wegen des Dampfdrucks	*pK'*
0	19	469·0	469·0	3·81
20	19	482·1	481·9	4·03
40	19	503·6	503·2	4·39
60	19	528·0	528·5	4·83
80	19	559·1	559·9	5·37
90	19	575·1	576·9	5·67

Tabelle 8. *pK'* der Salicylsäure.

Alkoholgehalt in Volumprozent	Temperatur in Grad	PD gegen Kalomel-elektrode	Korrektur wegen des Dampfdrucks	*pK'*
4	18	423·1	423·1	3·01
20	18	433·8	433·6	3·19
40	18	450·9	450·5	3·48
60	18	473·0	472·5	3·86
80	18	502·7	501·9	4·37
95	18	534·0	534·9	4·94

Tabelle 9. *pK'* der Benzoesäure.

Alkoholgehalt in Volumprozent	Temperatur in Grad	PD gegen Kalomel-elektrode	Korrektur wegen des Dampfdrucks	*pK'*
4	18	491·0	491·0	4·18
20	18	503·6	503·4	4·40
40	18	522·6	523·0	4·74
60	18	550·9	551·5	5·23
80	18	593·0	593·8	5·96
95	18	622·5	623·4	6·48

Tabelle 10. *pK'* des Phenol.

Alkoholgehalt in Volumprozent	Temperatur in Grad	PD gegen Kalomel-elektrode	Korrektur wegen des Dampfdrucks	*pK'*
0	19	823·2	823·2	9·92
20	19	834·0	834·2	10·11
40	19	852·7	853·1	10·43
60	19	877·2	877·7	10·86
80	19	904·0	904·8	11·33
90	19	918·1	918·9	11·56

Tabelle 11. *pK'* des Resorcin.

Alkoholgehalt in Volumprozent	Temperatur in Grad	PD gegen Kalomel-elektrode	Korrektur wegen des Dampfdrucks	*pK'*
0	18	794·0	794·0	9·43
20	18	810·5	810·7	9·70
40	18	828·0	828·4	10·03
60	18	853·8	854·3	10·48
80	18	880·4	881·2	10·94
90	18	893·5	894·3	11·17

Tabelle 12. *pK'* der Monochloressigsäure.

Alkoholgehalt in Volumprozent	Temperatur in Grad	PD gegen Kalomel-elektrode	Korrektur wegen des Dampfdrucks	*pK'*
0	19	411·6	411·6	2·82
20	19	420·9	420·7	2·97
40	19	442·0	441·6	3·33
60	19	468·6	468·1	3·79
80	19	502·2	501·4	4·36
90	19	519·0	519·8	4·68

Tabelle 13. *pK'* des *p*-Chlorphenol.

Alkoholgehalt in Volumprozent	Temperatur in Grad	PD gegen Kalomel-elektrode	Korrektur wegen des Dampfdrucks	*pK'*
0	18	793·5	793·5	9·46
20	18	805·1	805·3	9·62
40	18	825·2	825·6	9·98
60	18	848·3	848·8	10·38
80	18	869·7	870·5	10·76
95	18	888·3	889·2	11·08

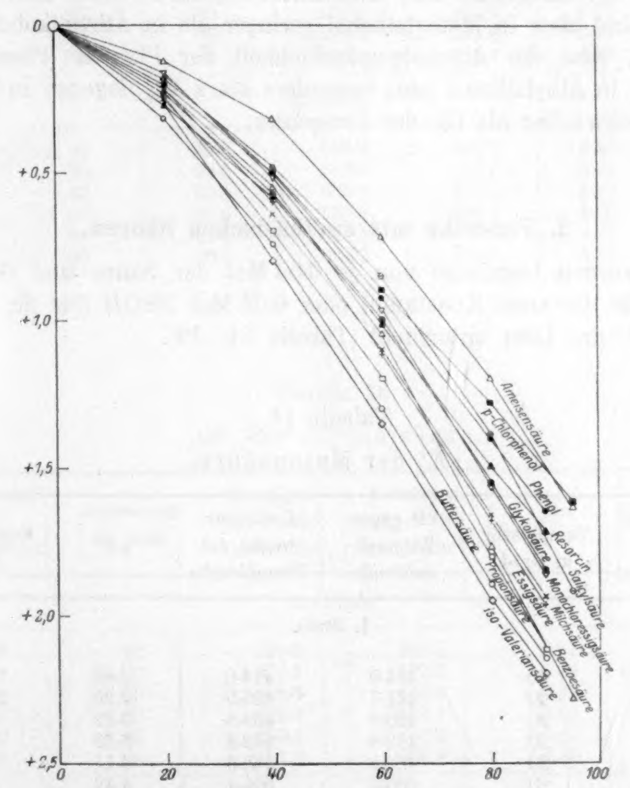


Fig. 1. Abszisse: Gehalt an Methylalkohol in Volumprozent. Ordinate: Abweichung des *pK'* von dem Wert für rein wässerige Lösung.

Dass allgemeine Resultat ist, dass der Einfluss des Methylalkohol dem Sinne nach gleich ist dem des Äthylalkohols, aber kleiner. Wiederum zeigt sich, dass der Einfluss des Methylalkohols, wie bei

Äthylalkohol, etwas steigt entsprechend der Länge der Kohlenstoffkette der Säure, aber in etwas kleinerem Masse als bei Äthylalkohol. Die starke Änderung der Neigung der Kurve für Ameisensäure findet sich auch bei Methylalkohol wieder. Die bei Äthylalkohol sehr ausgesprochene stärkere Neigung der Kurve für Benzoesäure ist bei Methylalkohol kaum erkennbar. Die Einführung von Hydroxylgruppen bewirkt auch bei Methylalkohol überall eine leichte Verminderung der Steilheit der Kurve, vgl. Essigsäure mit Glykolsäure, Propionsäure mit Milchsäure, Benzoesäure mit Salicylsäure. In demselben Sinne wirkt auch Chlorierung, vgl. Essigsäure mit Monochloressigsäure. Alle diese Unterschiede sind aber in Methylalkohol geringer als in Äthylalkohol. Auffällig ist, dass die Alkoholempfindlichkeit der Phenole (Phenol und Resorcin) in Äthylalkohol ganz besonders stark ist, dagegen in Methylalkohol schwächer als die der Essigsäure.

2. Versuche mit zweibasischen Säuren.

Es wurden Gemische von je 0·02 Mol der Säure und 0·01 Mol $NaOH$ (für die erste Konstante) oder 0·03 Mol $NaOH$ (für die zweite Konstante) pro Liter untersucht (Tabelle 14—19).

Tabelle 14.

pK' der Malonsäure.

Alkoholgehalt in Volumprozent	Temperatur in Grad	PD gegen Kalomel-elektrode	Korrektur wegen des Dampfdrucks	pK'	Korrigiertes pK'
		1. Stufe.			
0	20	414·0	414·0	2·86	2·74
20	20	421·7	421·5	2·99	2·91
40	20	439·6	439·5	3·29	—
60	20	462·8	462·2	3·69	—
80	20	489·5	488·6	4·14	—
90	20	505·3	504·4	4·42	—
		2. Stufe.			
0	20	561·6	561·6	5·40	—
20	20	582·5	582·7	5·76	—
40	20	616·2	616·6	6·34	—
60	20	653·2	653·8	6·99	—
80	20	691·8	692·7	7·65	—

Tabelle 15.

pK' der Bernsteinsäure.

Alkoholgehalt in Volumprozent	Temperatur in Grad	PD gegen Kalomel-elektrode	Korrektur wegen des Dampfdrucks	*pK'*
		1. Stufe.		
0	20	485·4	485·4	4·09
20	20	499·5	499·3	4·33
40	20	522·2	522·6	4·73
60	20	549·6	550.2	5·20
80	20	582·3	583·2	5·77
90	20	600·9	601·8	6·09
		2. Stufe.		
0	20·5	563·9	563·9	5·43
20	20·5	579·6	579·8	5·71
40	20·5	605·9	606·3	6·17
60	20·5	636·9	637·5	6·70
80	20·5	676·5	677·4	7·39
90	20·5	698·0	698·9	7·76

Tabelle 16.

pK' der *o*-Phtalsäure.

Alkoholgehalt in Volumprozent	Temperatur in Grad	PD gegen Kalomel-elektrode	Korrektur wegen des Dampfdrucks	*pK'*	Korrigiertes *pK'*
		1. Stufe.			
8	20	420·6	420·5	2·97	2·88
20	20	427·4	427·2	3·09	—
40	20	448·5	448·1	3·45	—
60	20	470·7	470·1	3·82	—
80	20	492·2	491·3	4·19	—
95	20	507·2	506·2	4·46	—
		2. Stufe.			
8	20	552·2	552·1	5·24	—
20	20	567·0	567·2	5·49	—
40	20	606·1	606·5	6·17	—
60	20	650·7	651·3	6·94	—
80	20	697·0	697·9	7·74	—
95	20	732·1	733·1	8·35	—

Tabelle 17.

pK' der Äpfelsäure.

Alkoholgehalt in Volumprozent	Temperatur in Grad	PD gegen Kalomel-elektrode	Korrektur wegen des Dampfdrucks	*pK'*
		1. Stufe.		
0	20	442·1	442·1	3·34
20	20	454·0	453·8	3·55
40	20	474·7	474·3	3·90
60	20	499·6	499·0	4·32
80	20	530·2	531·1	4·87
90	20	547·8	548·7	5·18
		2. Stufe.		
0	20	532·0	532·0	4·89
20	20	549·1	549·3	5·18
40	20	571·2	571·6	5·57
60	20	601·2	601·8	6·09
80	20	636·9	637·8	6·71
90	20	655·8	656·7	7·03

Tabelle 18.

pK' der Fumarsäure.

Alkoholgehalt in Volumprozent	Temperatur in Grad	PD gegen Kalomel-elektrode	Korrektur wegen des Dampfdrucks	*pK'*	Korrigiertes *pK'*
		1. Stufe.			
8	21	408·4	408·3	2·77	2·62
20	21	420·0	419·8	2·97	2·88
40	21	448·0	447·6	3·44	—
60	21	481·7	481·1	4·02	—
80	21	515·1	514·2	4·59	—
90	21	533·5	534·4	4·93	—
		2. Stufe.			
8	21·5	501·1	501·0	4·36	—
20	21·5	510·5	510·3	4·52	—
40	21·5	536·6	537·0	4·97	—
60	21·5	569·3	569·9	5·54	—
80	21·5	611·2	612·1	6·26	—

Tabelle 19. *pK'* der Maleinsäure.

Alkoholgehalt in Volumprozent	Temperatur in Grad	PD gegen Kalomel-elektrode	Korrektur wegen des Dampfdrucks	*pK'*	Korrigiertes *pK'*
		1. Stufe.			
0	20·5	373·0	373·0	2·15	1·38
20	20·5	376·5	376·3	2·22	1·62
40	20·5	386·3	385·9	2·38	2·00
60	20·5	400·2	399·6	2·62	2·41
80	20·5	413·5	412·6	2·84	2·72
90	20·5	418·6	417·7	2·93	2·83
		2. Stufe.			
0	21	593·0	593·0	5·93	—
20	21	627·8	628·0	6·53	—
40	21	670·3	670·7	7·27	—
60	21	716·7	717·3	8·07	—
80	21	764·5	765·4	8·89	—
90	21	789·5	790·4	9·32	—

Fig. 2. Bezeichnungen wie in Fig. 1.

Der Einfluss des Methylalkohol ist auch hier überall etwas kleiner als der des Äthylalkohol, im übrigen ist die Wirkung sehr ähnlich. Wiederum zeigt sich, dass die beiden Kurven für eine zweibasische Säure um so näher nebeneinander verlaufen, je länger die Kohlenstoffkette ist. Sehen wir von Oxalsäure ab, bei welcher die Bestimmung der ersten Konstante aus den schon früher erörterten Gründen auf Schwierigkeit stösst, so finden wir eine deutliche Divergenz der beiden Kurven für die Malonsäure, eine kleinere für die Bernsteinsäure. Zwischen Fumarsäure und Maleinsäure zeigt sich prinzipiell derselbe Unterschied wie in Äthylalkohol: starke Divergenz bei Maleinsäure, geringere Divergenz bei Fumarsäure. Bei Phthalsäure findet sich auch starke Divergenz beider Kurven. Die Äpfelsäure als Oxysäure zeigt für die beiden Konstanten eine etwas geringere Neigung als die zugehörige Bernsteinsäure.

3. Versuche mit Basen.

Alle Versuche wurden mit 0·01 Mol Lösungen der Base + 0·01 Mol Lösungen der Hydrochloride angestellt (Tabelle 20—29).

Tabelle 20. *pK'* des Ammoniak.

Alkoholgehalt in Volumprozent	Temperatur in Grad	PD gegen Kalomel-elektrode	Korrektur wegen des Dampfdrucks	*pK'*
0	18	791·1	791·1	9·38
20	18	781·1	781·3	9·21
40	18	774·4	774·8	9·10
60	18	768·8	769·3	9·00
80	18	759·4	760·2	8·85
90	18	751·5	752·3	8·71

Tabelle 21. *pK'* des Methylamin.

Alkoholgehalt in Volumprozent	Temperatur in Grad	PD gegen Kalomel-elektrode	Korrektur wegen des Dampfdrucks	*pK'*
0	18	873·5	873·5	10·81
20	18	861·6	861·8	10·60
40	18	851·0	851·4	10·43
60	18	839·6	840·1	10·23
80	18	823·0	823·8	9·95
94	18	806·8	807·7	9·67

Tabelle 22. *pK'* des Dimethylamin.

Alkoholgehalt in Volumprozent	Temperatur in Grad	PD gegen Kalomel-elektrode	Korrektur wegen des Dampfdrucks	*pK'*
0	18	866·4	866·4	10·69
20	18	853·6	853·8	10·46
40	18	841·4	841·8	10·26
60	18	828·5	829·0	10·04
80	18	808·0	808·8	9·69
94	18	777·0	777·9	9·15

Tabelle 23. *pK'* des Trimethylamin.

Alkoholgehalt in Volumprozent	Temperatur in Grad	PD gegen Kalomel-elektrode	Korrektur wegen des Dampfdrucks	*pK'*
0	19	820·7	820·7	9·90
20	19	806·0	806·2	9·64
40	19	794·0	794·4	9·42
60	19	777·1	777·6	9·13
80	19	756·0	756·8	8·77
94	19	728·0	728·9	8·29

Tabelle 24. *pK'* des Äthylamin.

Alkoholgehalt in Volumprozent	Temperatur in Grad	PD gegen Kalomel-elektrode	Korrektur wegen des Dampfdrucks	*pK'*
0	18	873·1	873·1	10·80
20	18	861·8	862·0	10·60
40	18	852·0	852·4	10·44
60	18	841·0	841·5	10·25
80	18	827·1	827·9	10·02
94	18	808·5	809·4	9·70

Tabelle 25. *pK'* des Anilin.

Alkoholgehalt in Volumprozent	Temperatur in Grad	PD gegen Kalomel-elektrode	Korrektur wegen des Dampfdrucks	*pK'*
0	18	521·6	521·6	4·71
20	18	513·8	514·0	4·58
40	18	507·0	506·6	4·45
60	18	501·0	500·5	4·35
80	18	494·0	493·2	4·22
90	18	483·6	482·7	4·04

Tabelle 26. pK' des Methylanilin.

Alkoholgehalt in Volumprozent	Temperatur in Grad	PD gegen Kalomel-elektrode	Korrektur wegen des Dampfdrucks	pK'
4	18	529·0	529·0	4·84
20	18	524·0	524·2	4·75
40	18	517·5	517·9	4·65
60	18	504·9	504·4	4·41
80	18	483·8	483·0	4·04
95	18	446·5	445·6	3·40

Tabelle 27. pK' des Dimethylamin.

Alkoholgehalt in Volumprozent	Temperatur in Grad	PD gegen Kalomel-elektrode	Korrektur wegen des Dampfdrucks	pK'
2	18	544·4	544·4	5·10
20	18	536·5	536·7	4·97
40	18	528·4	528·8	4·84
60	18	510·8	510·3	4·52
80	18	484·7	483·9	4·06
95	18	443·0	442·1	3·34

Tabelle 28. pK' des Pyridin.

Alkoholgehalt in Volumprozent	Temperatur in Grad	PD gegen Kalomel-elektrode	Korrektur wegen des Dampfdrucks	pK'
0	19·5	546·0	546·0	5·13
20	19·5	532·0	532·2	4·89
40	19·5	512·6	512·2	4·55
60	19·5	494·8	494·2	4·24
80	19·5	472·2	471·3	3·84
94	19·5	430·0	429·0	3·12

Tabelle 29. pK' des *o*-Toluidin.

Alkoholgehalt in Volumprozent	Temperatur in Grad	PD gegen Kalomel-elektrode	Korrektur wegen des Dampfdrucks	pK'
4	18	509·5	509·5	4·50
20	18	503·6	503·4	4·40
40	18	497·6	497·2	4·29
60	18	492·5	492·0	4·20
80	18	485·3	484·5	4·07
95	18	466·8	465·9	3·75

Das Resultat ist, dass, wie bei Äthylalkohol, die Steilheit der Kurven im allgemeinen viel geringer ist als für die Säuren. Die Kurve für Ammoniak, Anilin, Toluidin und Pyridin unterscheidet sich von der in Äthylalkohol kaum. Bei den alkylierten Aminen wird der Unterschied der Wirkung zwischen Methylalkohol und Äthylalkohol deutlicher mit dem Grade der Alkylierung, besonders gilt dies für die alkylierten Aniline.

Zur Veranschaulichung des Unterschiedes von Äthyl- und Methylalkohol ist das Diagramm Fig. 4 gezeichnet. Die Abszisse ist der

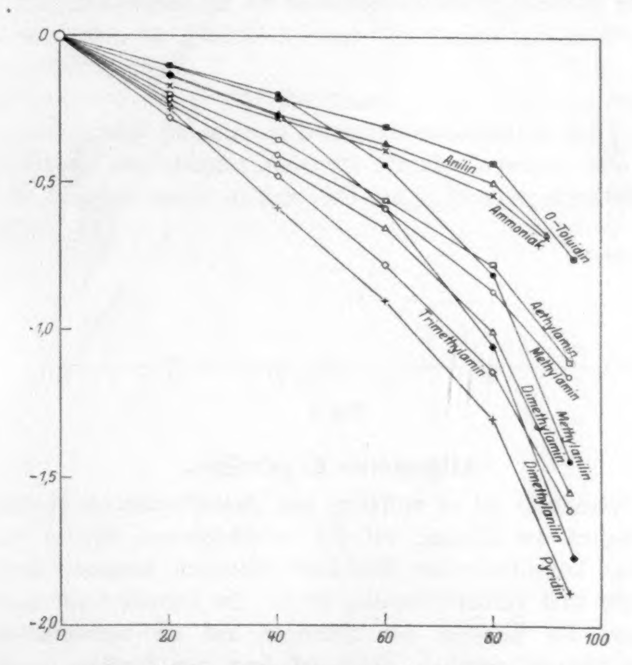


Fig. 3. Bezeichnungen wie in Fig. 1.

Alkoholgehalt (Volumprozent), die Ordinate der Unterschied von pK' von dem Wert für reines Wasser. Die ausgezogenen Linien beziehen sich auf Methyl-, die punktierten auf Äthylalkohol. Der Massstab der Ordinate ist für die Säuren positiv, für die Basen negativ zu nehmen. Der Übersichtlichkeit halber sind nur wenige Beispiele eingezeichnet. Man beachte den deutlichen Unterschied der beiden Alkohole bei den Säurekurven und die Gleichheit in der Wirkung der beiden Alkohole auf die Basen.

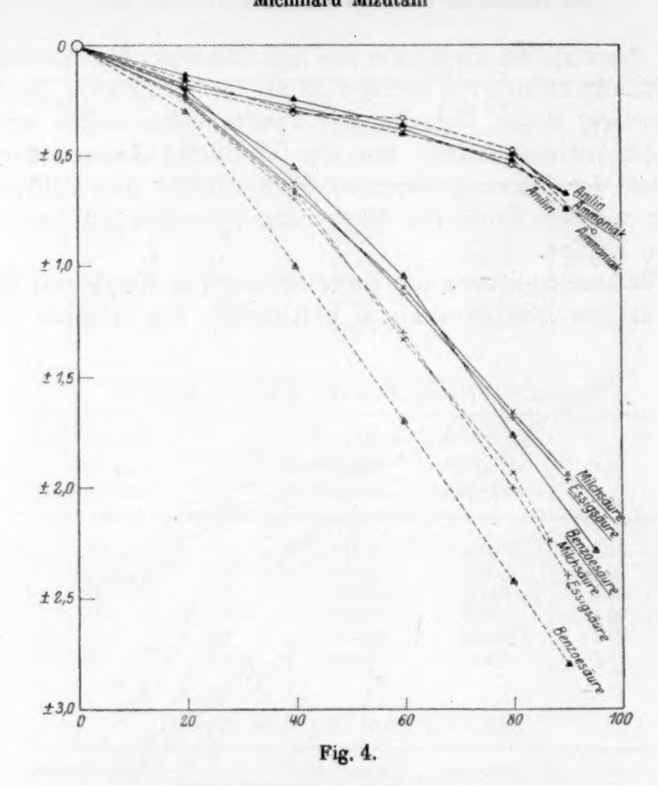


Fig. 4.

Allgemeine Ergebnisse.

Im allgemeinen ist es auffällig, wie gleichförmig die Wirkung des Alkoholgehaltes der Lösung auf die verschiedenen Säuren ist. Wir haben zwar konstitutionelle Einflüsse erkennen können, aber diese Unterschiede sind verhältnismässig klein. Im Durchschnitt kann man sagen, dass der Einfluss des Alkohols auf die verschiedenartigen schwachen Säuren ziemlich gleich ist, und der Einfluss des Methylalkohols etwas kleiner als der des Äthylalkohols. Suchen wir uns eine Vorstellung von dem Sinne dieser Tatsache zu machen. Die von uns definierte „reduzierte Dissoziationskonstante" hat die Bedeutung

$$K' = a_H \cdot \frac{c_{A^-}}{c_S}.$$

Die eigentliche Dissoziationskonstante nach thermodynamischer Definition hat die Bedeutung

$$K = a_H \cdot \frac{a_{A^-}}{a_S} = a_H \cdot \frac{c_{A^-} \cdot f_{A^-}}{c_S \cdot f_S},$$

folglich $$K' = K \cdot \frac{f_S}{f_{A^-}},$$

K ist von der Natur des Lösungsmittels unabhängig, K' aber von ihr abhängig. Wir finden nun, dass K' für alle Säuren durch einen bestimmten Alkoholgehalt um etwa denselben Betrag verkleinert wird, das bedeutet also, dass $\frac{f_S}{f_{A^-}}$ um denselben Betrag verkleinert wird. Es wird also durch Alkoholzusatz der Aktivitätsfaktor der undissoziierten Moleküle stärker verkleinert als der der Ionen. Dies ist nur eine andere Ausdrucksweise für die bekannte Tatsache, dass im allgemeinen die freien Säuren in Alkohol leichter löslich sind als in Wasser, ihre Alkalisalze aber nicht.

Entsprechend ist es für die Basen. Die Vergrösserung der auf H-Ionen bezogenen reduzierten Dissoziationskonstante der Basen durch Alkohol ist nur ein anderer Ausdruck für die Tatsache, dass die freien Basen in Alkohol besser löslich sind als in Wasser, ihre Chlorhydrate aber nicht.

Der Einfluss der Gebiete des „inneren Ausbaus" der Atome im periodischen System auf die Ionenradien.

Von

Mark v. Stackelberg.

(Eingegangen am 9. 10. 25.)

V. M. Goldschmidt[1]) hat in einer Untersuchung der Oxyde der seltenen Erdmetalle röntgenspektrographisch eine Abnahme der Gitterdimensionen in der Richtung vom *La* zum *Cp* festgestellt, die so stark ist, dass beim *Ho* bereits das Volumen des *Y* erreicht ist. Diese Erscheinung, die auf eine Volumabnahme der Ionen der seltenen Erdmetalle zurückzuführen ist, nennt er die Lanthanidenkontraktion und macht auf einige bedeutsame Folgen derselben aufmerksam. Unter anderem z. B. auf die chemische Ähnlichkeit des *Y* mit den ihm nach dem Atomgewicht ferner stehenden seltenen Erden, den Yttererden, was auf der Gleichheit des Ionenvolumens beruht. Ferner wirkt die Lanthanidenkontraktion auf die nachfolgenden Elemente (*Hf*, *Ta* usw.), deren Ionenradius so stark „kontrahiert" ist, dass er dem, der im periodischen System über ihnen stehenden (*Zr*, *Nb* usw.), annähernd gleich kommt. Hieraus ergibt sich die grosse Ähnlichkeit innerhalb der Paare: *Zr*—*Hf*, *Nb*—*Ta*, *Mo*—*W*, *Ma*—*Re*, sowie die der *Pd*- mit den *Pt*-Metallen. Diese Ähnlichkeit ist grösser, als sonst zwischen homologen Elementen. Nach *Ba* würden wir z. B. vergeblich in *Sr*-Mineralien, nach *Cs* in *Rb*-Mineralien suchen.

Zur besseren Übersicht ist in Fig. 1 das periodische System in der Form von A. v. Antropoff[2]) mit einer graphischen Darstellung der Grösse der Ionen wiedergegeben[3]).

Wir können nun eine Kontraktion durch die zunehmende Kernladung[4]) ebenso wie bei den Lanthaniden auch in den anderen Gebieten „inneren Ausbaus" der Atome erwarten. Also vom *Ti* bis *Zn*, *Zr* bis

[1]) Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente, IV und V, Oslo 1925.

[2]) Eine Veröffentlichung erscheint demnächst.

[3]) Näheres im demnächst erscheinenden „Atlas der anorganischen Chemie" von A. v. Antropoff und M. v. Stackelberg.

[4]) Es ist diese Wirkung der Kernladung nicht zu verwechseln mit der, die das Abnehmen des Ionenradius etwa in der Reihe O^{--}, F^{-}, Ne, Na^{+}, Mg^{++}, Al^{+++} bedingt. Hier liegen die Verhältnisse ganz klar: die Elektronenwolke bleibt geometrisch

Cd, *Hf* bis *Hg*. Röntgenspektrographisch ist diese Frage hier schwieriger zu entscheiden, weil die Kristallart der Verbindungen, die man vergleichen will, oft eine verschiedene ist. Ferner ist aus den Molekularvolumina nur mit grosser Vorsicht ein Rückschluss auf die Ionenradien zu ziehen, denn es ändert sich hier die äusserste Elektronenschale der

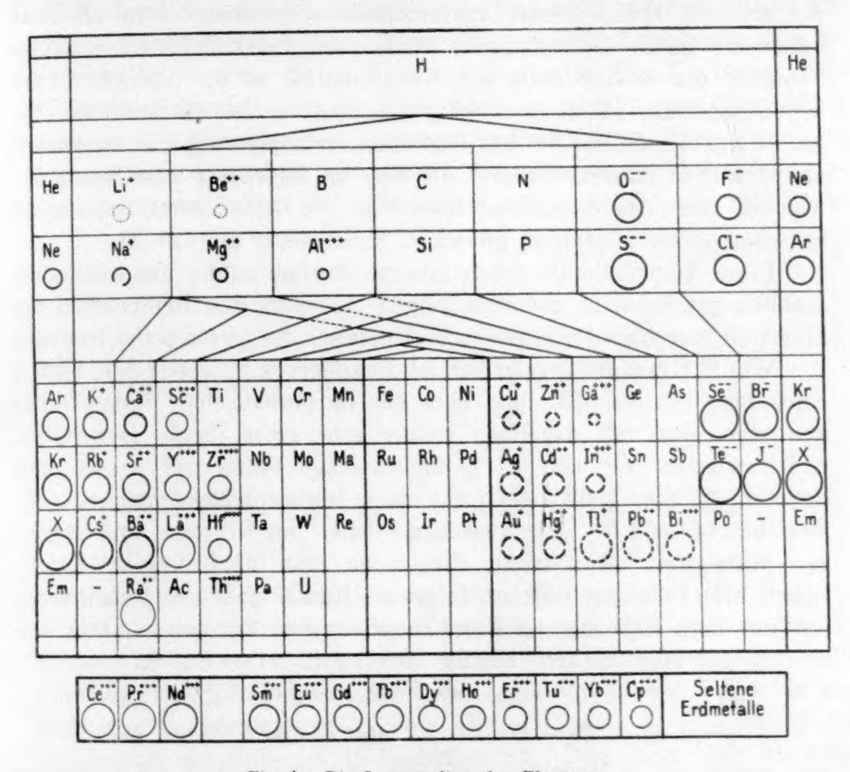


Fig. 1. Die Ionenradien der Elemente.

Elemente. Die Feldwirkung ist dadurch verschieden und wir können daher nicht mehr Proportionalität zwischen Gitterabstand und Ionenradius annehmen. Dennoch lässt sich nach den vorhandenen Daten über Molekularvolumina und Gitterdimensionen die Tatsache der Kon-

unverändert, die zunehmende Kernladung bewirkt eine Kontraktion. Bei den Lanthaniden und den anderen Zwischenschalenelementen vergleichen wir Reihen gleichwertiger Ionen, etwa La^{+++} bis Cp^{+++}. Die Zunahme der Kernladung würde vollständig durch das neue in die *N*-Schale eintretende Elektron kompensiert werden, falls sich die Elektronenladungen gleichmässig auf die Oberfläche der Schale verteilen würden. Dass diese vollständige Kompensation nicht eintritt, zeigen für die Lanthaniden die erwähnten Untersuchungen Goldschmidts.

traktion qualitativ als gesichert ansehen. Zum Beweise können wir auch noch die chemischen Eigenschaften heranziehen. Vergleichen müssen wir hierbei Ionen gleicher Wertigkeit, z. B. Sc^{III}, Ti^{III}, V^{III}, Cr^{III}, Fe^{III}, Ga^{III}. In der Tat beobachten wir in dieser Reihe eine immer schärfer hervortretende Ähnlichkeit mit dem *Al* — ebenso wie die seltenen Erden immer yttriumähnlicher werden. Vom Ti^{III} ab haben die Oxyde die Kristallart des Korund, beim Cr^{III} tritt dazu die Fähigkeit der Alaunbildung auf, beim Gallium ist die Ähnlichkeit mit dem Aluminium schon ganz ausgesprochen: es ist ein ständiger Begleiter des Aluminium in den Gesteinen, sein Hydroxyd ist amphoter, das Oxalat in Säuren löslich. All dies im Gegensatz zum Scandium, welches doch das eigentliche Homologe des Aluminiums ist; das *Sc* hat eben einen bedeutend grösseren Ionenradius als das *Al*.

Diese Kontraktionen durch inneren Ausbau sollen uns nun einen Einblick gewähren in die Beziehungen zwischen den Ionenradien der Elemente innerhalb der senkrechten Kolonnen des periodischen Systems.

Wie H. Grimm[1]) gezeigt hat, ist die Differenz zwischen dem Radius eines Ions mit Neonbau und dem des im periodischen System unter ihm stehenden mit Argonbau relativ sehr gross (keine Isomorphie, z. B. zwischen F^- und Cl^-), die zwischen Ionen mit Argon- und Kryptonbau aber sehr klein (sehr nahe Isomorphiebeziehungen, z. B. zwischen Cl^- und Br^-), die zwischen solchen mit Krypton- und Xenonbau mittelgross. Man erhält also, wenn man die Grösse der Ionenradien als Ordinaten aufträgt, folgendes Bild (Fig. 2). φ bedeutet ein Ion mit dem Bau des im Index bezeichneten Edelgases. Diese Beziehung gilt also für die Reihen:

O^{--}, S^{--}, Se^{--}, Te^{--} [2]) Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+

F^-, Cl^-, Br^-, J^- Mg^{++}, Ca^{++}, Sr^{++}, Ba^{++},

was sowohl durch Modellberechnung[3]), wie auch durch die Molekularvolumina (Gitterabstände, Isomorphiebeziehungen) bestätigt wird und sich in einer grossen Zahl von Eigenschaften äussert (z. B. Refraktions- und Dispersionsäquivalente, Ionisationspotentiale, Schmelz- und Siedepunkte, Gitterenergie, Hydratationswärme).

---

1) Zeitschr. f. physik. Chemie **98**, 353 (1921).

2) Für diese Gruppe schlage ich die Bezeichnung Chalkogene (= Erzbildner) vor. Der Name ist analog dem der Halogene (= Salzbildner) gebildet. Die Verbindungen mit Chalkogenen wären Chalkogenide, kürzer Chalkoide zu nennen.

3) K. Fajans, H. Grimm, K. F. Herzfeld, Zeitschr. f. Physik **2**, 299, 309 (1920); Grimm, Zeitschr. f. physik. Chemie **98**, 353 (1921); H. Schwendenwein, Zeitschr. f. Physik **4**, 73 (1921).

Wie kommt nun diese merkwürdige zickzackförmige Kurve zustande?

Innerhalb einer senkrechten Kolonne des periodischen Systems tritt von Element zu Element jeweils eine neue Elektronenschale auf. Die Elektronenschalen befinden sich auf Quantenniveaus, deren Radius mit dem Quadrat ihrer Nummer ansteigt. Betrachten wir diesen Umstand allein, so wäre ein Ansteigen — und zwar ein parabolisch zunehmendes Ansteigen — der Ionenradien innerhalb einer Gruppe zu erwarten, also etwa die ausgezogene Kurve in Fig. 3. Dieser vergrössernd wirkenden Ursache wirkt aber die zunehmende Kernladung entgegen. In Gebieten des „inneren Ausbaus“ kann diese nun ihren Einfluss geltend machen, ohne durch Auftreten neuer Schalen kompensiert zu werden. Vom F^- (allgemeiner φ_{Ne}) zum Cl^- (φ_A) nimmt die

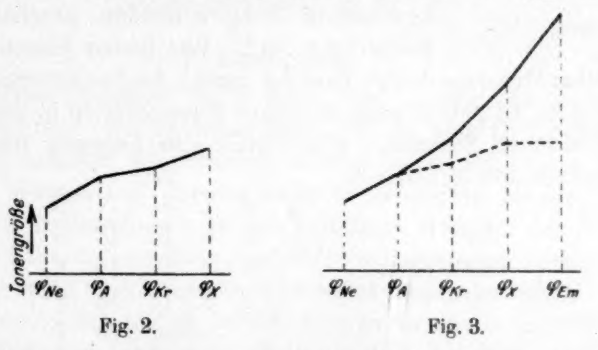


Fig. 2. Fig. 3.

Kernladung um acht Einheiten zu. Vom Cl^- (φ_A) zum Br^- (φ_{Kr}) infolge eines dazwischenliegenden Kontraktionsgebietes (Ausbau der *M*-Schale: $18 - 8 = 10$ Elektronen) nimmt die Kernladung um $8 + 10$ Einheiten zu. Infolgedessen wird der Punkt φ_{Kr} in Fig. 3 fast bis zur Höhe von φ_A herabgezogen. Vom Br^- (φ_{Kr}) zum J^- (φ_X) nimmt die Kernladung ebenfalls um 18 Einheiten zu. Dies kann aber die verstärkte Steilheit des Kurvenstückes $\varphi_{Kr} - \varphi_X$ (verglichen mit $\varphi_A - \varphi_{Kr}$) nicht so stark kompensieren. Es resultiert also wieder eine deutliche Aufwärtsbewegung. Gehen wir nun noch einen Schritt weiter von φ_X zu φ_{Em} (z. B. vom J^- zum $Eka - J^-$ oder vom Ba^{++} zum Ra^{++}), so liegt hier zwischen nicht nur die bereits in den vorigen beiden Perioden angetroffene Kontraktion von zehn Ladungen, sondern auch noch die Lanthanidenkontraktion von $32 - 18 = 14$ Ladungen. Diesen insgesamt 24 Ladungen gelingt es nun, den Punkt φ_{Em} auf annähernd die Höhe von φ_X herabzuziehen. Wir können also die Grimmsche Kurve um ein annähernd wagerechtes Glied $\varphi_X - \varphi_{Em}$ verlängern. Vergleichende Messungen der Gitterabstände von *Ba*- und *Ra*-Salzen, die

eine Prüfung dieser Ansicht gestatten würden, sind mir nicht bekannt. Doch spricht die grosse chemische Ähnlichkeit von *Ba* und *Ra* dafür, ebenso die der oben erwähnten Elementenpaare *Zr—Hf* (usw.). Auch die Tatsache, dass *Au* ein grösseres Ionisationspotential hat als *Ag*, und *Hg* ein grösseres als *Cd*, fände so eine Erklärung. Sonst fällt nämlich das Ionisationspotential innerhalb einer Gruppe mit wachsendem Atomgewicht. (Bei den anderen auf die Lanthaniden folgenden Elemente sind die Ionisationspotentiale nicht bekannt.)

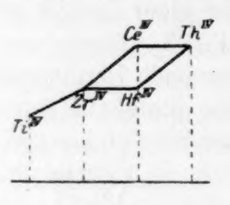


Fig. 4.

Es ist auffallend, dass bei den auf das Actinium folgenden Elementen kein Ausbau der *O*-Schale stattfindet, also keine der Lanthanidenkontraktion entsprechenden Erscheinungen zu beobachten sind. Wir finden jedoch bereits bei den Lanthaniden angedeutet, dass der innere Ausbau unterbleiben kann. Das 4-wertige *Ce* gehört nach all seinen Eigenschaften in die IV. Gruppe des periodischen Systems. Wir dürfen also folgende Besetzung der Elektronenschalen annehmen:

	K	*L*	*M*	*N*	*O*
La^{III}	2	8	18	18	8
Ce^{III}	2	8	18	19	8
Ce^{IV}	2	8	18	18	8
			nicht	19	7

Also haben wir beim *Ce* einen Fall von „Elektronenisomerie“. Beim *Th* ist nur das eine Isomere bekannt. Jedenfalls ist das *Ce* (im Gegensatz zum *Hf*) nicht von der Lanthanidenkontraktion betroffen. Es werden sich daher die Ionenradien der Titan-Homologen durch die Kurve in Fig. 4 wiedergeben lassen.

Zusammenfassung.

Im vorstehenden ist gezeigt worden, wie die merkwürdigen Abstufungen der Ionenradien innerhalb der Gruppen des periodischen Systems sich aus der Zunahme der Kernladung ergeben[1]).

[1]) Anmerkung bei der Korrektur: Vgl. auch die kürzlich erschienene Arbeit von G. v. Hevesy, Über Gesetzmässigkeiten innerhalb der seltenen Erden und der Titangruppe, Zeitschr. f. anorg. Chemie **147**, 217 (1925).

Bonn, Chemisches Institut der Universität, Physik.-chem. Abteilung.
September 1925.

Versuche über den Einfluss der Wasserstoffionenkonzentration auf die Dialysegeschwindigkeit.

Von

Helmut Mommsen.

(Aus dem Institut für animalische Physiologie, Theodor Stern-Haus, Frankfurt a. M.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 18. 10. 25.)

I. Einleitung.

Die Dialyse (Diffusion) einer Reihe von Substanzen durch eine Pergamentmembran wurde neuerdings von A. und H. Bethe[1]) und Terada[2]) in Arbeiten aus unserem Institut behandelt. Diese Autoren stellten eine Formel auf, der die Diffusion gehorchen müsste, falls es sich um reine Hydrodiffusion in den kapillären Räumen der Membran handelte. Bei den untersuchten Anelektrolyten ergab sich in rein wässeriger Lösung eine befriedigende Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment; Elektrolyte jedoch zeigten deutliche Abweichungen von der geforderten Gesetzmässigkeit, so dass bei ihnen neben den Kräften der Hydrodiffusion noch andere wirksam zu sein scheinen. Im besonderen hatte auch die Reaktion der die Pergamenthülse umspülenden Flüssigkeit auf die Dialysegeschwindigkeit von Elektrolyten einen deutlichen Einfluss, der sich aber je nach Art der im Spiele befindlichen Anionen und Kationen in verschieden hohem Masse und in verschiedener Richtung äusserte. Diese Wirkung eines Milieus von verändertem P_h konnte durch Verschiedenheiten in der Diffusionsgeschwindigkeit des Salzes und der freien Säure bzw. Base nicht ausreichend erklärt werden. Ausser bei Farbstoffen, bei denen die P_h-Änderung nach Versuchen von Bethe[3]) und mir.[4]) vermutlich auf dem Wege der Adsorption wirkt, konnte über Natur und Angriffspunkt dieser Kräfte bei den übrigen Substanzen nichts Näheres ausgesagt werden.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **112**, 250 (1924).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **109**, 199 (1924).
[3]) Biochem. Zeitschr. **127**, 18 (1922).
[4]) Erscheint in Kürze in der Biochem. Zeitschr. Die ältere Literatur ist in den unter 1) und 2) zitierten Arbeiten besprochen.

Es wären einerseits Änderungen der Membrandurchlässigkeit möglich; andererseits könnte es sich aber auch um eine Verschiebung in den Wechselbeziehungen zwischen der Membran und dem einen oder anderen Ion unter dem Einfluss von H^+- bzw. OH^--Ionen handeln. Im ersten Fall wären auch bei Anelektrolyten Unterschiede zu erwarten. Ich stellte deshalb auf Anregung von Herrn Professor Bethe Versuche an, bei denen ich an der gleichen Pergamenthülse die Dialyse von Traubenzucker und Harnstoff bei neutraler, alkalischer und saurer Reaktion verglich.

II. Versuche mit Harnstoff und Traubenzucker.

a) Methodik.

In der Methodik folgte ich Terada[1]). Ich arbeitete bei Traubenzucker mit $^1/_5$ mol., bei Harnstoff mit $^1/_{20}$ mol. Lösungen. Als Lösungsmittel diente destilliertes Wasser, $^1/_{500}$ norm. HCl und $^1/_{500}$ norm. $NaOH$. Von diesen Anelektrolytlösungen (Aussenlösung) wurden je 500 cm³ in grosse Glasstöpselflaschen gefüllt. Die Hülsen[2]) beschickte ich mit den entsprechenden Lösungsmitteln, d. h. bei Versuchen in neutraler Lösung mit destilliertem Wasser, in saurer Lösung mit $^1/_{500}$ norm. HCl, in alkalischer mit $^1/_{500}$ norm. $NaOH$ und versenkte sie nach Verstöpselung mit Gummipfropfen (siehe Terada) in die Aussenlösung. In bezug auf die HCl und $NaOH$-Zusätze bestand also von Anfang an keine Konzentrationsdifferenz zwischen Hülseninhalt und Aussenlösung. Die Flaschen wurden auf senkrecht stehender Drehscheibe in einem leidlich konstant temperierten Kellerraum langsam gedreht. Unter ganz gleichen Bedingungen (gleicher Rotationsgeschwindigkeit der Drehscheibe und gleicher Temperatur) standen also nur die gleichzeitig untersuchten Hülsen. In Vorversuchen wurden die Hülsen auf Durchlässigkeitskonstanz mit $NaCl$ geprüft und Paare von je zwei mit möglichst gleicher Durchlässigkeit zu vergleichenden Versuchen zusammengestellt. Bei den Hauptversuchen ging ich so vor, dass ich in der ersten Versuchsreihe die Dialyse von Traubenzucker bzw. Harnstoff an beiden in ihrer Durchlässigkeit ähnlichen Hülsen bei rein wässeriger Lösung verfolgte, in den nächsten Versuchsreihen aber eine Hülse des Paares in $^1/_{500}$ norm. HCl, die andere in $^1/_{500}$ norm. $NaOH$ und umgekehrt untersuchte, da auf diese Weise Unterschiede der Dialyse am sinnfälligsten werden mussten. Zwischen den Versuchsreihen wurden die Hülsen mit destilliertem Wasser gut ausgewaschen.

Bei der Berechnung wurde die Konzentration des Dialysates in Prozenten der Endkonzentration angegeben, d. h. der rechnerisch ermittelten Konzentration bei vollkommenem Ausgleich zwischen Hülseninhalt und Aussenlösung. Die K-Werte wurden nach der von A. und H. Bethe[3]) und Terada angegebenen Formel[4]) berechnet. Diese lautet:

$$K = \frac{V}{V+v} \cdot \frac{-\log \text{nat} \left(1 - \frac{c_2}{c_1}\right)}{t}.$$

[1]) Zitiert S. 347.

[2]) Schleicher-Schüll, N. 579.

[3]) Zitiert S. 347.

[4]) Bei den in den Tabellen enthaltenen Werten ist für den natürlichen der dekadische Logarithmus eingesetzt.

Darin bedeutet: K = Konstante. V = Volumen der Aussenflüssigkeit (500 cm³). v = Volumen der Flüssigkeit in der Hülse (20 bis 22 cm³). C = Konzentration der Aussenlösung bei Versuchsbeginn. $c_1 = C \frac{V}{V + v}$ = Konzentration nach völligem Ausgleich zwischen Hülsenflüssigkeit und Aussenlösung. c_2 = Konzentration der Hülsenflüssigkeit. t = Zeit seit Versuchsbeginn in Stunden. Die so berechneten Konstanten (K) wurden auf gleiche Temperatur von 18° umgerechnet (siehe A. und H. Bethe und Terada).

Harnstoff bestimmte ich im Mikro-Kjeldahl, Traubenzucker polarimetrisch oder nach Bang.

b) Vorversuch.

Es könnte eingewandt werden, dass die zugesetzten Säuren bzw. Alkalien den Quellungszustand der Membran beeinflussen, und hierdurch Durchlässigkeitsunterschiede durch Änderung des P_h vorgetäuscht werden könnten. Ich habe deshalb in Vorversuchen die Hülsen gewogen, nachdem sie verschiedene Zeiten in destilliertem Wasser, $^1/_{500}$ norm. HCl und $^1/_{500}$ norm. $NaOH$ gelegen hatten. Die Ergebnisse nach 24stündiger Einwirkungsdauer enthält Tabelle 1. Die aufgeführten Zahlen bedeuten das Gewicht in Gramm und sind das Mittel aus zwei Parallelversuchen, die im Höchstfall 50 mg, meist viel weniger auseinander liegen. Ein Unterschied im Quellungszustand der Membran kann mit dieser Methode nicht ermittelt werden.

Tabelle 1.

Gewicht von Pergamenthülsen in Gramm, nach 24stündigem Quellen in den bezeichneten Flüssigkeiten.

	$^1/_{500}$ norm. HCl	dest. Wasser	$^1/_{500}$ norm. $NaOH$	dest. Wasser
Hülse 4	7·83	7·80	7·82	7·79
Hülse 6	7·41	7·42	7·41	7·40

c) Ergebnisse der Hauptversuche.

Den ersten Teil der Resultate meiner Hauptversuche enthalten Tabelle 2 (Versuche mit Harnstoff) und Tabelle 3 (Versuche mit Traubenzucker). Stab 3 bis 5 bringt die Werte der Konzentration des Dialysates in Prozenten der Aussenlösung ohne Umrechnung auf gleiche Temperatur. Die in Klammern darunter befindlichen Zahlen bedeuten die abgelesenen Temperaturen. Einen besseren Vergleich gestatten die in Stab 6 bis 8 nach der erwähnten Formel berechneten und auf gleiche Temperaturen (18°) reduzierten Konstanten. Bei Vergleichen der Durchschnitte der gewonnenen Stundenwerte ergibt sich, dass diese nicht wesentlich auseinanderliegen; allerdings fällt auf, dass die in saurer Lösung gewonnenen Werte konstant etwas über dem Neutralwert liegen.

Tabelle 2.
Harnstoffversuch (4. 6. bis 6. 6. 1924).

Hülse Nr.	Nach Stunden	Durchtritt in Proz. der Aussenlösung			Konstante bei 18°		
		Neutral	Sauer	Alkalisch	Neutral	Sauer	Alkalisch
1	2	3	4	5	6	7	8
6	1/2	24·6 (22·1°)	25·7 (20·1°)	25·7 (20·0°)	0·21^{2}	0·23^{5}	0·23^{5}
	1	45·5 (21·4°)	43·2 (19·4°)	41·7 (19·4°)	0·23^{2}	0·22^{8}	0·21^{7}
	2	69·4 (20·5°)	68·7 (18·8°)	68·1 (18·7°)	0·23^{1}	0·23^{7}	0·23^{4}
				Durchschnitt:	0·22^{5}	0·23^{3}	0·22^{9}
8	1/2	27·1 (22·1°)	25·4 (20·0°)	27·7 (20·1°)	0·23^{6}	0·23^{1}	0·25^{5}
	1	48·9 (21·4°)	49·3 (19·4°)	44·6 (19·4°)	0·25^{6}	0·27^{2}	0·23^{7}
	2	70·8 (20·5°)	69·5 (18·7°)	68·9 (18·8°)	0·24^{0}	0·24^{2}	0·23^{8}
				Durchschnitt:	0·24^{4}	0·24^{8}	0·24^{3}

Neutral: Aussenlösung: $^{1}/_{20}$ norm. Harnstoff. Hülseninhalt: destilliertes Wasser. Sauer: Aussenlösung: $^{1}/_{20}$ norm. Harnstoff in $^{1}/_{500}$ norm. *HCl*. Hülseninhalt: $^{1}/_{500}$ norm. *HCl*. Alkalisch: Aussenlösung: $^{1}/_{20}$ norm. Harnstoff in $^{1}/_{500}$ norm. *NaOH*. Hülseninhalt: $^{1}/_{500}$ norm. *NaOH*. Aussenlösung: 500 cm^{3}. Hülseninhalt: H. 6 = 20 cm^{3}, H. 8 = 22 cm^{3}.

Die alkalischen Werte schwanken wenig um den Neutralwert (Wasserwert) herum. Der Vergleich der aus den verschiedenen Zeitwerten berechneten Konstante eines Versuchs zeigt eine gewisse unregelmässige Streuung, die durch die immerhin erheblichen Fehlerquellen der Methode bedingt sind. Nur die Zuckerwerte Hülse Nr. 6 und 8 steigen in den drei Parallelversuchen regelmässig an.

Der Grund ist in folgendem su suchen: Hülse 6 und 8 sind durchlässiger, als das Hülsenpaar 1 und 3, wie Tabelle 3 lehrt. Durch Wiegen des Hülseninhalts stellte ich fest, dass dem osmotischen Gefälle entsprechend auch Flüssigkeit aus der Hülse herausdiffundiert, nach 3 Stunden etwa 1·5 cm^{3}, nach 6 Stunden etwa 2·2 cm^{3}, bei beiden Hülsen und in allen Versuchen annähernd gleichviel. Bei den Harnstoffversuchen trat wegen des geringeren osmotischen Druckgefälles — Harnstoff verwandte ich in $^{1}/_{20}$ mol., Traubenzucker in $^{1}/_{5}$ mol. Lösungen — kein messbarer Verlust der Hülsenflüssigkeit auf. Durch Herausdiffundieren von Hülseninhalt muss im Innern der mit einem Gummipfropfen fest verschlossenen Hülse ein Unterdruck entstehen. Einfache Betrachtung der im Versuch befindlichen Hülse liess dies bereits vermuten, da die Hülsen wie „plattgedrückt" aussahen. Bei den Harnstoffversuchen und anderen Hülsen konnte ich dies niemals beobachten. Der entstandene Unterdruck gibt der Hülse eine ansaugende Kraft, durch die das Steigen der *K*-Werte erklärt werden kann.

Tabelle 3.
Traubenzuckerversuch.

Datum	Hülse Nr.	Nach Stunden	Durchtritt in Prozenten der Aussenlösung			Konstante bei 18°		
			Neutral	Sauer	Alkalisch	Neutral	Sauer	Alkalisch
1		2	3	4	5	6	7	8
28. 6. bis 14. 7. 1924	6	1	15·3 (21·6°)	16·2 (22·6°)	15·3 (22·1°)	0·063^{1}	0·065^{7}	0·062^{5}
		3	39·5 (20·2°)	42·1 (22·5°)	38·6 (19·8°)	0·065^{7}	0·067^{4}	0·064^{8}
		6	67·8 (21·5°)	66·9 (20·5°)	69·5 (23·2°)	0·072^{0}	0·072^{1}	0·072^{2}
					Durchschnitt:	0·066^{9}	0·068^{4}	0·066^{5}
	8	1	15·8 (21·6°)	16·6 (22·1°)	17·3 (22·6°)	0·065^{2}	0·067^{8}	0·070^{1}
		3	40·1 (20·2°)	40·8 (19·8°)	42·9 (22·5°)	0·067^{3}	0·069^{6}	0·069^{4}
		6	69·1 (21·5°)	73·9 (23·2°)	67·5 (20·5°)	0·074^{3}	0·081^{3}	0·072^{8}
					Durchschnitt:	0·068^{9}	0·072^{9}	0·070^{8}
8. 4. bis 25. 4. 1924	1	3	34·3 (15·0°)	35·2 (15·7°)	35·5 (18·2°)	0·063^{5}	0·064^{5}	0·061^{2}
		5	50·9 (15·2°)	53·6 (14·9°)	55·0 (18·0°)	0·064^{2}	0·069^{0}	0·066^{7}
		10	75·7 (15·1°)	78·9 (14·4°)	79·5 (18·1°)	0·064^{1}	0·071^{6}	0·066^{2}
		15	87·4 (15·0°)	88·3 (13·9°)	90·6 (18·8°)	0·062^{5}	0·067^{2}	0·064^{7}
					Durchschnitt:	0·063^{6}	0·068^{3}	0·064^{7}
	3	3	30·9 (15·0°)	34·7 (18·2°)	31·7 (15·7°)	0·055^{8}	0·059^{1}	0·056^{6}
		5	48·3 (15·2°)	50·7 (18·0°)	46·3 (14·9°)	0·059^{8}	0·059^{3}	0·056^{4}
		10	72·3 (15·1°)	74·4 (18·1°)	73·2 (14·4°)	0·058^{2}	0·056^{9}	0·060^{9}
		15	85·7 (15·0°)	87·9 (18·8°)	85·5 (13·9°)	0·058^{8}	0·057^{9}	0·060^{3}
					Durchschnitt:	0·058^{2}	0·058^{3}	0·058^{6}

Neutral: Aussenlösung: $^{1}/_{5}$ norm. Traubenzucker. Hülseninhalt: destilliertes Wasser. **Sauer:** Aussenlösung: $^{1}/_{5}$ norm. Traubenzucker in $^{1}/_{500}$ norm. *HCl*. Hülseninhalt: $^{1}/_{500}$ norm. *HCl*. **Alkalisch:** Aussenlösung: $^{1}/_{5}$ norm. Traubenzucker in $^{1}/_{500}$ norm. *NaOH*. Hülseninhalt: $^{1}/_{500}$ norm. *NaOH*. Aussenlösung: 500 cm³. Hülseninhalt: H. 1, 3, 6 = 20 cm³, H. 8 = 22 cm³.

Nach diesen Versuchen hat ein alkalisches Milieu ($^1/_{500}$ norm. *NaOH*) auf die Dialyse von Anelektrolyten durch eine Pergamentmembran verglichen mit der Dialyse bei neutralem Milieu (reines Wasser) keinen Einfluss. Bei saurem Milieu ($^1/_{500}$ norm. *HCl*) ist dagegen fast immer ein wenn auch geringer, so doch ausserhalb der Fehlergrenzen liegender beschleunigender Einfluss festzustellen. Dieser ist bei Traubenzucker als Dialysekörper deutlicher als bei Harnstoff. Er beträgt aber auch bei Traubenzucker im Höchstfall nur etwa 7%. Demgegenüber fand Terada[1]) bei manchen Elektrolyten (je nach der Art der Anionen und Kationen in saurer oder alkalischer Lösung) Beschleunigungen, welche 100% erreichen konnten.

III. Wasserversuche.

Um die Durchlässigkeit einer Pergamentmembran auf andere Weise zu prüfen, bestimmte ich mit verschiedenen Methoden bei neutraler, saurer oder alkalischer Reaktion die durch eine Hülse durchgetretenen Wassermengen. Zu diesem Zweck wurde der Hülseninhalt unter Druck gesetzt.

a) Methodik.

Aus einem hoch an der Zimmerdecke angebrachten Gefäss *A* (siehe Fig. 1) fliesst durch ein etwa 2 m langes Rohr Flüssigkeit in das absolut luftdicht verschlossene Gefäss *B*,

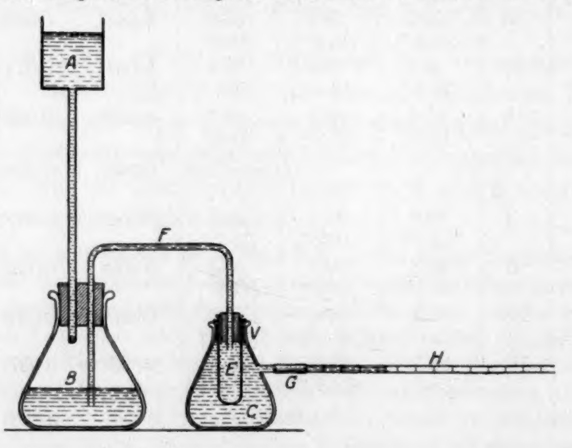


Fig. 1.

soviel, bis der in *B* entstehende Gegendruck gleich dem Druck der überstehenden Wassersäule ist. In Gefäss *C* sitzt die Pergamenthülse *E*, durch das U-Rohr *F* mit *B* luftdicht

1) Zitiert S. 347.

verbunden. *A*, *F*, *E*, und *B* zum Teil sind mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt. Der linke Schenkel des U-Rohres taucht in die in *B* befindliche Flüssigkeit, die somit unter Druck in die Pergamenthülse hineingepresst wird. Ein Teil der Versuche ist nun so angestellt, dass die durch die Hülse in das Gefäss *C* durchgetropften Wassermengen gewogen wurden. Bei diesen Versuchen war das Gefäss *C* am Anfang des Versuchs leer und bei *G* offen. In weiteren Versuchen wurde Gefäss *C* bis zu dem gut abgedichteten Verschluss *V* mit der gleichen Flüssigkeit gefüllt wie *A*, *B*, *F* und Hülse; die durch die Hülse durchgetretene Wassermenge wurde direkt an einem mittels eines Schlauches an dem Glasansatz *G* angeschlossenen, in $^1/_{100}$ cm^3 eingeteilten Glasrohr *H* abgelesen. Die zweite Methode hat den Vorteil, dass die Membran auf beiden Seiten umspült ist, den Nachteil, dass Ausdehnung der Hülse Flüssigkeitsdurchtritt durch diese vortäuschen kann. Um diese Fehlerquelle auszuschalten, stand das System mehrere Stunden vor Beginn der Ablesung unter Druck.

b) Versuchsergebnisse.

Die mit der ersten Methode gewonnenen Ergebnisse enthält Tabelle 4a und 4b. Zunächst ist zu bemerken, dass die Durchlässigkeit der Hülse im Lauf der Versuche durch den auf ihr lastenden Druck sich ändert, meist in dem Sinne, dass sie dichter[1]) wird. Letzteres erhellt am deutlichsten aus der Tabelle 4a. Bei einer etwa 44 Stunden ohne Unterbrechung unter Druck stehenden Hülse lagen die zuerst bestimmten Werte (fett gedruckt) konstant über dem zweiten Wert; nach kurzer Druckunterbrechung kehrt die Hülse auf ihre vorherige Durchlässigkeit zurück, so dass die jeweils zuerst bestimmten Mengen untereinander gut übereinstimmen. Diese Übereinstimmung könnte natürlich auch eine scheinbare sein, indem z. B. eine geringe Durchlässigkeitssteigerung durch *HCl* durch ein entsprechendes Dichterwerden der Hülse kompensiert wird. Etwas unregelmässigere Schwankungen enthält der in Tabelle 4b verzeichnete Versuch. Die Durchlässigkeit der Hülse ändert sich sprunghaft, ohne dass sich eine Erklärung vorerst hierfür finden liesse. Immerhin liegen stets neben den *HCl*- und *NaOH*-Werten ganz unerheblich abweichende Wasserwerte; in der Tabelle deuten Klammern die zusammengehörigen Werte an.

Um den Fehler der Durchlässigkeitsänderung auszuschalten, stellte ich unter Anwendung der zweiten Methode (direkte Ablesung der durchgetretenen Flüssigkeitsmengen) Parallelversuche an zwei Hülsen gleichzeitig an. Die Durchlässigkeit wurde zunächst bei beiden in destilliertem Wasser untersucht; dann wurde die eine (a) mit $^1/_{500}$ norm.

---

[1]) Dass die Durchlässigkeit einer Hülse im Laufe längerer Zeit bei ruhigem Liegen in destilliertem Wasser abnimmt, wurde von uns häufig beobachtet. Auch Abderhalden weist darauf hin. Die Abderhaldensche Reaktion, Berlin 1922.

Tabelle 4a. Wasserversuch (Hülse Nr. 12).

Datum 1924	Temperatur (±0·1°)	Flüssigkeit	Durchgetropft in 1 Stunde in g
7. 8.	22·5	destilliertes Wasser	$0{\cdot}47^{7}$
8. 8.	21·5	„ „	$0{\cdot}44^{3}$
9. 8.	20·5	$^1/_{500}$ norm. $NaOH$	$0{\cdot}48^{5}$
10. 8.	20·0	„	$0{\cdot}45^{1}$
16. 8.	21·6	$^1/_{500}$ norm. HCl	$0{\cdot}47^{2}$
17. 8.	20·0	„	$0{\cdot}46^{6}$

Dauer eines Versuchs etwa 22 Stunden. Berechnung der durchgetropften Menge auf 1 Stunde.

Tabelle 4b. Wasserversuch (Hülse Nr. 9).

Datum 1924	Temperatur (±0·6°)	Flüssigkeit	Durchgetropft in 1 Stunde in g
6. 10.	20·4	destilliertes Wasser	$0{\cdot}62^{3}$
7. 10.	20·0	„ „	$0{\cdot}61^{8}$
10. 10.	19·9	$^1/_{500}$ norm. HCl	$0{\cdot}62^{0}$
11. 10.	20·3	$^1/_{500}$ norm. $NaOH$	$0{\cdot}56^{0}$
13. 10.	20·3	„	$0{\cdot}59^{1}$
13./14. 10.	20·0	„	$0{\cdot}55^{2}$
14. 10.	20·2	„	$0{\cdot}56^{0}$
15. 10.	20·2	destilliertes Wasser	$0{\cdot}56^{2}$
16. 10.	20·1	$^1/_{500}$ norm. HCl	$0{\cdot}58^{0}$
16. 10.	19·9	„	$0{\cdot}57^{5}$
17. 10.	20·1	destilliertes Wasser	$0{\cdot}57^{8}$

Dauer eines Versuchs durchschnittlich 6 Stunden. Berechnung der durchgetropften Menge auf 1 Stunde.

HCl, die andere (b) mit $^1/_{500}$ norm. $NaOH$ geprüft und darauf umgekehrt a mit $NaOH$ und b mit HCl. Zuletzt wurden wieder beide mit destilliertem Wasser beschickt. Bei jedem P_h wurden mehrere Ablesungen gemacht. Da die Durchlässigkeitsschwankungen beider Hülsen im gleichen Sinne erfolgen (siehe Tabelle 5), so können sie nicht durch die entgegengesetzte Änderung der Wasserstoffzahl erklärt werden, sondern müssen auf andere Einflüsse, die beide Hülsen in gleicher oder zum mindesten ähnlicher Weise betreffen, besonders auf die Änderung der Durchlässigkeit in Folge andauernden Drucks und die Schwankungen der Temperatur bezogen werden.

Tabelle 5. Wasserversuch (an 2 Hülsen gleichzeitig).

Datum 1924	Temperatur (±0·5°)	Nach Stunden	Hülse 10		Hülse 11	
			Durchtritt in cm³ in 1 Std.	Flüssigkeit	Durchtritt in cm³ in 1 Std.	Flüssigkeit
22. 11.	20·4	20	0·45^4	destilliertes Wasser	0·35^1	destilliertes Wasser
22. 11.	20·5	23	0·45^5	" "	0·35^3	" "
23. 11.	20·2	48	0·46^9	$^1/_{500}$ norm. HCl	0·36^7	$^1/_{500}$ norm. $NaOH$
23. 11.	19·7	52	0·45^1	"	0·35^4	"
24. 11.	20·5	69	0·45^4	$^1/_{500}$ norm. $NaOH$	0·39^4	$^1/_{500}$ norm. HCl
24. 11.	20·6	73	0·43^1	"	0·37^5	"
24. 11.	19·7	76	0·41^3	"	0·36^4	"
25. 11.	21·1	88	0·42^7	"	0·37^4	"
26. 11.	20·4	115	0·46^2	destilliertes Wasser	0·38^6	destilliertes Wasser
26. 11.	20·2	124	0·45^5	" "	0·36^3	" "
27. 11.	20·8	146	0·44^8	" "	0·34^9	" "

Dauer eines Versuchs 3—4 Stunden. Berechnung der Resultate auf 1 Stunde.

IV. Schlussfolgerungen und Zusammenfassung.

Wenn die Ionen einiger Elektrolyte bei der Dialyse durch eine Pergamentmembran, wie dies Terada[1]) genauer untersucht hat, in ihrer Durchtrittsgeschwindigkeit durch Änderungen des P_h sehr wesentlich verändert werden, so kann dies auf eine blosse Durchlässigkeitsänderung der Membran nicht zurückgeführt werden. Dem widersprechen folgende Befunde:

1. Beim Durchpressen von reinem Wasser, $^1/_{500}$ norm. $NaOH$ oder $^1/_{500}$ norm. HCl durch Pergamenthülsen derselben Art, wie Terada sie benutzte, ist ein Unterschied in der Durchtrittsgeschwindigkeit nicht feststellbar (Teil III).

2. Anelektrolyten (Harnstoff und Traubenzucker) werden in ihrer Dialysegeschwindigkeit, ausgedrückt durch die Dialysekonstante K, durch alkalisches Milieu nicht beeinflusst. Bei saurer Reaktion ist zwar meist eine geringe Steigerung der Dialysegeschwindigkeit festzustellen. Diese ist aber so gering, dass sie gegenüber der Beeinflussung vieler Elektrolyte nicht ins Gewicht fällt (Teil II).

3. Die Veränderung der Dialysegeschwindigkeit manifestiert sich bei den Elektrolyten in der Weise, dass Steigerung des P_h die Dialyse von Anionen, Verminderung des P_h die Dialyse von Kationen beschleunigt. Diese gegensätzliche Beeinflussung kann durch Änderung der

[1]) Zitiert S. 347.

Membrandurchlässigkeit nicht erklärt werden. Es ist vielmehr anzunehmen, dass Ladungsänderungen der Membran, die auf Anelektrolyten keinen oder nur einen geringen Einfluss gewinnen können, Ursache der Erscheinungen bei Elektrolyten sind.

Zum Schluss möchte ich Herrn Professor Bethe für die Anregung zu dieser Arbeit und Unterstützung bei ihrer Durchführung danken.

Die vorliegende Arbeit wurde mit Hilfe der Rockefeller-Foundation ausgeführt, wofür ich auch an dieser Stelle meinen Dank aussprechen möchte.

Ein Nachtrag zur Arbeit[1] „Ein Versuch zur Herleitung der Adsorptionsisothermen".

Von

Alexander Gorbatschew.

(Eingegangen am 3. 10. 25.)

Im folgenden gestatte ich mir, die obengenannte Arbeit in einigen Punkten zu ergänzen:

1. Betrachten wir bei konstanter Temperatur das Gleichgewicht zwischen einer gasförmigen Phase (bzw. einer verdünnten Lösung) und einer Adsorptionsschicht. Vernachlässigt man, bei Austritt eines Moleküls aus der Adsorptionsschicht, neben der Änderung der Energie der adsorbierenden Kräfte die anderen Energieänderungen des Systems, so ergibt die kinetische Betrachtung des Gleichgewichts für die Anzahl der Moleküle, welche in der Zeit dt die gasförmige Phase und die Adsorptionsschicht verlassen, entsprechend:

$$\frac{dx_1}{dt} = M_1 c \quad \text{und} \quad \frac{dx_2}{dt} = M_2 \frac{f(x)}{\mathfrak{A}},$$

wo M_1 und M_2 Konstanten sind, c die Gaskonzentration in der Gasphase und $f(x)$ der thermische Druck der adsorbierten Moleküle in der Adsorptionsschicht ist, welch letzterer eine mehr oder weniger kompliziertere Funktion des Zustandes der adsorbierten Moleküle ist. Im Falle des idealen Gaszustandes wird der Druck der Konzentration x proportional sein. $\mathfrak{A}$ ist die Arbeit, welche das Molekül beim Verlassen des Adsorbenten gegen die Adsorptionskräfte leistet. Und zwar ist sie der Erhöhung der Spannung (der Energie) des Feldes beim Austritt eines Moleküls aus der Adsorptionsschicht oder der negativen Grösse der Feldspannungsabnahme[2] $\frac{dK}{dx}$ bei Adsorption eines Moleküls gleich.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **117**, 129 (1925).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **117**, 130 (1925). Vermindert oder vergrössert sich die Feldspannung beim Eintritt eines Moleküls in die Adsorptionsschicht, so haben wir $\frac{dK}{dx} = \mp na$, d. h. eine positive oder eine negative Adsorption.

Befinden sich beide Phasen im Gleichgewicht, so haben wir:

$$f(x) = \frac{c}{M}\mathfrak{A} \quad \text{oder} \quad x = -\frac{c}{M}\frac{dK}{dx}\text{[1]}, \tag{1}$$

wo M eine Konstante ist.

2. Bei Ausführung der Gleichung (1) wird die Konstanz der Wirkungsfläche und die gleichmässige Verteilung der anziehenden Kräfte auf der ganzen Fläche vorausgesetzt. Sind dagegen diese Bedingungen nicht erfüllt, so wäre $\mathfrak{A}$ die Durchschnittsarbeit eines Moleküls gegen die Adsorptionskräfte, deren Grösse man annähernd proportional der auf die Flächeneinheit entfallenden Energie der anziehenden Kräfte K annehmen kann, d. h. wir bekommen die Gleichung von G. Schmidt:

$$x = \frac{c}{M}K, \tag{2}$$

die in meiner vorigen Arbeit benutzt wurde.

3. Es sei aber gezeigt, dass ebenso wie Gleichung (2) so auch Gleichung (1) mit den drei, in der vorigen Arbeit aufgestellten Ausdrücken für die Bindungsenergie eines adsorbierten Moleküls $a = f(K, x)$ [2] zu denselben Ergebnissen führt.

Die Vorstellungen für die Adsorption an Kristallflächen[2] ($a = \text{const.}$) ermöglichen uns die Veränderung der wirksamen Oberfläche zu verfolgen, und zwar lässt sich die Grösse der letzteren genau angeben durch den Ausdruck $Q - x$, wo Q die Gesamtanzahl der Adsorptionszentren ist. Wir erhalten dann für die in der Zeit dt adsorbierten Moleküle $\frac{dx_1}{dt} = cM_1(Q - x)$, und für das Gleichgewicht bekommen wir die Isotherme von Langmuir:

$$x = c \cdot \frac{na}{M}(Q - x) \quad \text{oder} \quad x = \frac{c}{M}(K_0 - nax),$$

da hier $\frac{dK}{dx} = -na$ ($a = \text{const.}$), $K_0 = naQ$ ist.

Die Isotherme von Reichinstein lässt sich von hier schon rein rechnerisch aufstellen. Wendet man für jede zu adsorbierende Molekülart

---

[1] Es sei bemerkt, dass die Gleichungen: $f(x) = \frac{c}{M}\mathfrak{A}$ und $\frac{dK}{dx} = -\mathfrak{A}$ mit keiner bestimmten Annahme über die Energieverteilung zwischen den adsorbierten Molekülen und der Grösse des Radius der Adsorptionskräfte verbunden sind, und auch für Absorptionserscheinungen benutzt werden können.

[2] Zeitschr. f. physik. Chemie **117**, 130—131 (1925).

die der obigen analoge Gleichung $qLc = x$ an, wo $L = \frac{na}{M}$ für jeden Stoff einen speziellen konstanten Wert hat und $q = Q - x - y - \cdots$ ist, und addiert die so erhaltenen Gleichungen miteinander und mit der Gleichung $q = q$, so erhält man:

$$q\,(1 + L_1 e + L_2 f + \cdots) = q + x + y + \cdots = Q;$$

da $q = \frac{x}{L_1 e}$ ist, so haben wir: $x = \frac{Q L_1 e}{1 + L_1 e + L_2 f + \cdots}$. Dies Verfahren ist kürzer, als das in der vorigen Arbeit gegebene[1]).

Zwei andere Funktionen $a = f(K, x)$ ergeben mit Gleichung (1) entsprechend die Adsorptionsisothermen von Schmidt und von Freundlich-Boedeker[2]).

4. Zur Isotherme von Williams sei bemerkt, dass sie nicht nur durch Zusammenziehung der Konstanten in der Schmidtschen Gleichung, sondern ebenfalls unmittelbar aus der Gleichung (1) oder (2) und aus der Gleichung $dK = -AKdx$[3]) (oder $dK = -AK_0 e^{-Ax} dx$) erhalten werden kann, d. h. sie ist unabhängig von der Bedingung, dass $K = K_0$ bei $x = S$ (S — Sättigungswert) ist.

5. Vergleicht man Gleichung (1) mit der Adsorptionsisotherme von Gibbs für konstante Temperatur:

$$x = -\frac{c}{N}\frac{d\sigma}{dc}, \tag{3}$$

wo σ die Oberflächenspannung und N konstant ist, so zeigen die beiden Gleichungen in ihrer Form eine Analogie[4]), da die Energie der Adsorptionskräfte in einigen Fällen der Oberflächenspannung proportional angenommen werden kann.

In der Gleichung (3) ist nur die Spannungsenergie der Adsorptionskräfte als Funktion der Konzentration der äusseren Phase (Gas, Lösung) gedacht. Aber diese Funktion $\sigma = f(c)$ [bzw. $K = f(c)$], die erforderlich ist, um aus Gleichung (3) zur Adsorptionsisotherme zu gelangen, lässt sich nicht leicht interpretieren.

---

1) Zeitschr. f. physik. Chemie **117**, 134–135 (1925).

2) Zeitschr. f. physik. Chemie **117**, 136, 138 (1925). Da hier anstatt $K = F(K_0, x)$ $\left[K = K_0 e^{A(S-x)},\ K = \frac{K_0}{x^{N_3}}\right]$, $\frac{dK}{dx} = F'(K_0, x)$, $\left[\frac{dK}{dx} = -AK_0 e^{A(S-x)},\ \frac{dK}{dx} = -\frac{N_3 K_0}{x^{N_3+1}}\right]$ gebraucht wird, so sind die Ausdrücke für einige Konstanten entsprechend anders.

3) Zeitschr. f. physik. Chemie **117**, 136 (1925).

4) Der Wert von x in Gleichung (3) unterscheidet sich von denen in Gleichung (1) nur um eine kleine Grösse, die pro Einheit der Adsorptionsschicht vorhanden wäre, wenn keine Adsorption stattfände. Welche Grösse wir hier in Vergleich mit der gesamten adsorbierten Menge vernachlässigen.

Ist aber eine Adsorptionsisotherme vorher bekannt, so ergibt sich die Funktion $\sigma = f(c)$ aus dieser Isotherme und aus Gleichung (3) durch Elimination von x und Integration des so erhaltenen Ausdruckes unter der Bedingung, dass bei $c = 0$, $\sigma = \sigma_M$ ($K = K_0$) ist. Benutzt man den Henryschen Satz $x = mc$, die exponentielle Formel $x = \alpha c^{\frac{1}{n}}$ oder die Langmuirsche Formel $x = \frac{\alpha c}{1 + \beta c}$, so erhält man entsprechend:

$\sigma_M - \sigma_L = mNc$, $\sigma_M - \sigma_L = \alpha n N c^{\frac{1}{n}}$ und $\sigma_M - \sigma_L = \frac{\alpha N}{\beta} \ln(\beta c + 1)$[1],

wo σ_M die Oberflächenspannung des Lösungsmittels, σ_L die der Lösung ist, und σ_M, N, m, n, α, β für das gegebene System konstant sind.

Die erhaltenen Beziehungen sind analog den von H. Freundlich und v. Szyszkowski für die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Konzentration der Lösung vorgeschlagenen Formeln[2].

[1] Über die Ausführung und die Interpretation der Szyszkowskischen Formel siehe: M. Volmer, Zeitschr. f. physik. Chemie **115**, 257—258 (1925) und F. Haber, Practical Results of the theoretical development of Chemistry, Jubelband zur Jahrhundertfeier des Franklin-Instituts, Philadelphia 1924.

[2] H. Freundlich, Kapillarchemie 1922, S. 76, 84—85, 90, 155—156.

Reval, September 1925.

Adhäsionskräfte in Lösungen. VI.

Experimentelles über die Adsorption aus gemischten Lösungsmitteln.

Von

Nikolai Schilow und Sophie Pewsner.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 13. 8. 25.)

Es ist bekanntlich in der letzten Zeit anerkannt worden, dass das Lösungsmittel eine wesentliche Rolle in den Adsorptionserscheinungen spielt und zwar nicht nur wegen eigener Adsorption nach dem Verdrängungsprinzip und nicht ausschliesslich als Folge der Oberflächeneigenschaften, sondern man erkennt, dass bei der Adsorption eine Konkurrenz zwischen der Lösekraft des flüssigen Mediums und der Adsorptionskräfte der festen Körper eintritt. In der Tat soll es bei den Adsorptionserscheinungen unbedingt beachtet werden, dass adsorbierbare Stoffe meistens auch gelöst sind.

Daher existiert zweifellos ein gewisser Zusammenhang zwischen Löslichkeit und Adsorbierbarkeit der Stoffe, doch fehlt es dabei an einer regelmässigen Antibasie, weil die gesamte Erscheinung für ein einfaches Schema zu kompliziert ist. Eine weitgehende Analogie der Löslichkeits- und der Adsorptionserscheinungen lässt sich jedenfalls besonders deutlich an gemischten Lösungsmitteln beobachten. Es stellt sich dabei heraus, dass die Adsorption im hohen Grade und sehr eigentümlich von der Zusammensetzung der flüssigen Phase abhängt. Diese Abhängigkeit erinnert auffallend an diejenige, welche überhaupt zwischen den meisten physikalischen bzw. chemischen Eigenschaften und der Zusammensetzung von Flüssigkeitsgemischen zum Vorschein kommt. Bei der graphischen Darstellung verlaufen bekanntlich die betreffenden Kurven (Abszissenachse — die relativen Konzentrationen der flüssigen Bestandteile der Mischung, Ordinatenachse — die Zahlenwerte der Eigenschaften) vom Werte des einen Bestandteils zu demjenigen des anderen, entweder regelmässig steigend bzw. abfallend, oder weisen einen mehr oder weniger ausgesprochenen Bereich der Minimumzwischenwerte auf, wodurch die Kurven sattelförmig, d. h. gegen die

Abszissenachse konvex erscheinen. Die theoretisch wohl möglichen Kurven mit maximalen Zwischenwerten werden experimentell nur selten beobachtet.

Ein ähnliches Bild erhält man auch bei den Versuchen über die Adsorption von Stoffen durch Kohle aus gemischten Lösungsmitteln. Die betreffenden Kurven verlaufen besonders denjenigen analog, welche die Abhängigkeit der Leitfähigkeit der Elektrolyte von der Zusammensetzung des lösenden Flüssigkeitsgemisches darstellen. Der Verlauf der beiden Arten von Kurven ist manchmal täuschend ähnlich und deutet auf eine analoge Ursache der Erscheinungen hin. In erster Linie kommt dabei nach Jones die Solvat- bzw. Hydratbildung in Betracht, welche die übrigen Eigenschaften der Lösungen bedingt oder beeinflusst.

Obgleich es noch nicht gelungen ist, die von uns erhaltenen Kurven theoretisch zu deuten, wie es allerdings auch für die Löslichkeitskurven nicht der Fall ist, lassen sich doch die Ergebnisse unserer Versuche einigermassen systematisieren und scheinen uns daher einiges Interesse zu bieten.

Man kann, wie oben erwähnt, die von uns untersuchten Fälle nach dem Verlauf der Kurven, welche den Zusammenhang zwischen der Adsorption durch Kohle und der Zusammensetzung des gemischten Lösungsmittels graphisch darstellen, in zwei Hauptgruppen teilen. Die Versuche führen nämlich zu den Kurven, welche entweder einen Minimumbereich besitzen und daher gegen die Abszissenachse sich konvex gestalten, oder regelmässig abfallende, bzw. steigende Zwischenwerte durchlaufen.

Als Beispiele haben wir einige Salze, sowie auch verschiedene anorganische bzw. organische Säuren untersucht, wobei als Adsorptionsmittel die „aktivierte“ Kohle benutzt wurde, welche man vorher mit Salzsäure (1 : 1) bearbeitet, sorgfältig ausgewaschen und bis 1 mm Korngrösse zerrieben und gesiebt hat. Über die Ausführung der Versuche siehe die Abhandlung von Schilow und Lepin[1]).

Es hat sich experimentell herausgestellt, dass bei der Adsorption aus Gemischen von Alkohol mit Wasser die meisten Salze, sowie auch die anorganischen Säuren konvexe Kurven liefern, dagegen die Kurven, welche den organischen Säuren entsprechen, regelmässigen Verlauf ohne Minimumbereich aufweisen. Eine Ausnahme bildet nach den früheren Versuchen von Schilow und Lepin (loc. cit.) das Cadmiumjodid, dessen Adsorptionskurve für Alkohol-Wasser-Gemische kein Minimum besitzt. Eine Ausnahmestelle nimmt auch Bernsteinsäure

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **96**, 25 (1920).

insofern ein, als diesem Stoffe eine eigentümliche inflektierte Kurve entspricht.

Im Gegensatz dazu liefern auch, soweit unsere Versuche reichen, in Flüssigkeitsgemischen, welche kein Wasser enthalten, die organischen Säuren typische Kurven, die gegen die Abszissenachse wie üblich konvex verlaufen.

Im Anschluss an die oben erwähnten Versuche wurde auch die Adsorption von Jod aus gemischten Lösungen untersucht und dabei Kurven mit einem Minimumbereich erhalten.

Die Ergebnisse der Versuche sind in den nachstehenden Tabellen angegeben und graphisch in den Figuren[1]) dargestellt. Es bedeuten in den Tabellen:

C_1 = Konzentration des adsorbierbaren Stoffes in Gramm auf 25 cm³ der Flüssigkeit vor dem Versuch.

C_2 = dasselbe nach dem Versuch.

A = adsorbierte Menge auf 2 g Kohle und 25 cm³ der Flüssigkeit gerechnet.

$\frac{A \cdot 100}{C_1}$ = adsorbierte Menge in Prozenten aut Anfangskonzentration berechnet.

K_{Stoff} = der relative Gehalt eines der beiden Bestandteile des flüssigen Gemisches in Kubikzentimeter auf 30 cm³ des Gemisches.

Tabelle 1. Alkohol-Wasser-Gemische.

A. Salze (siehe Fig. 1).

1. Cobaltchlorid $^1/_{40}$ norm.

Nr.	C_1	C_2	A	$\frac{A \cdot 100}{C_1}$	K_{Wasser}
1	26·2	22·80	3·40	12·98	0
2	26·2	23·77	2·43	9·31	10
3	24·5	22·90	1·60	6·53	15
4	24·5	22·40	2·10	8·57	20
5	24·5	21·40	3·10	12·65	30

2. Manganchlorid $^1/_{40}$ norm.

Nr.	C_1	C_2	A	$\frac{A \cdot 100}{C_1}$	K_{Wasser}
1	24·50	21·00	3·50	14·29	0
2	24·50	22·61	1·89	9·71	10
3	24·50	23·33	1·17	4·78	15
4	23·33	21·50	1·43	6·42	20
5	23·33	20·65	2·68	11·49	30

3. Calciumchlorid $^1/_{40}$ norm.

Nr.	C_1	C_2	A	$\frac{A \cdot 100}{C_1}$	K_{Wasser}
1	26·8	25·6	1·20	3·58	0
2	26·8	25·6	1·20	3·58	10
3	28·3	26·8	1·50	5·31	15
4	28·3	25·6	2·70	9·76	20
5	28·3	23·1	5·20	18·37	30

4. Kaliumbromid $^1/_{40}$ norm.

Nr.	C_1	C_2	A	$\frac{A \cdot 100}{C_1}$	K_{Wasser}
1	25·24	21·48	3·76	14·90	0
2	25·24	23·33	1·91	7·61	10
3	25·24	23·71	1·54	6·10	15
4	23·71	22·95	0·76	3·20	20
5	23·71	22·18	1·53	6·45	25
6	23·71	20·65	3·06	12·90	30

[1]) In den Figuren sind zum Vergleich einige Kurven aus der Abhandlung von Schilow und Lepin (loc. cit.) aufgezeichnet.

B. Anorganische Säuren (siehe Fig. 2).

1. Schwefelsäure $^1/_{40}$ norm.

Nr.	C_1	C_2	A	$\frac{A \cdot 100}{C_1}$	K Wasser
1	26·00	13·65	12·34	47·48	0
2	26·00	17·30	8·70	33·46	5
3	26·00	18·60	7·41	28·51	10
4	24·15	18·35	5·79	23·29	15
5	24·15	16·25	7·89	32·67	20
6	24·15	13·95	10·18	42·15	25
7	24·15	10·95	13·29	54·63	30

2. Salpetersäure $^1/_{40}$ norm.

Nr.	C_1	C_2	A	$\frac{A \cdot 100}{C_1}$	K Wasser
1	24·35	11·55	12·50	82·82	0
2	24·35	16·04	8·41	34·51	10
3	24·35	15·75	8·38	34·30	15
4	25·40	14·80	9·70	38·11	20
5	25·40	10·82	14·64	57·48	30

C. Organische Säuren (siehe Fig. 3).

1. Benzoesäure $^1/_{40}$ norm.

Nr.	C_1	C_2	A	$\frac{A \cdot 100}{C_1}$	K Wasser
1	25·90	6·10	19·81	76·48	0
2	25·90	2·65	23·23	89·69	5
3	25·90	1·65	24·23	93·55	10
4	25·90	1·15	24·76	95·60	15
5	15·72	0·45	15·28	97·14	20
6	15·72	0·20	15·50	98·55	25
7	15·72	0	15·72	100·00	80

2. Salicylsäure $^1/_{40}$ norm.

Nr.	C_1	C_2	A	$\frac{A \cdot 100}{C_1}$	K Wasser
1	24·5	7·75	16·72	68·26	0
2	24·5	5·65	18·85	76·94	3
3	24·5	4·60	20·33	82·99	5
4	24·5	1·90	22·58	92·16	10
5	24·5	1·20	23·85	95·31	15
6	21·6	0·70	20·90	96·76	20
7	21·6	0·37	21·23	98·29	25
8	21·6	0	21·60	100·00	30

3. Oxalsäure $^1/_{40}$ norm.

Nr.	C_1	C_2	A	$\frac{A \cdot 100}{C_1}$	K Wasser
1	25·0	16·20	8·78	35·12	0
2	25·0	15·65	9·29	37·17	5
3	25·0	14·60	10·38	41·33	10
4	25·0	13·35	11·66	46·64	15
5	25·0	11·90	13·11	52·45	20
6	25·0	10·05	14·98	59·86	25
7	25·0	8·65	16·37	65·47	27
8	20·0	6·20	18·77	75·08	29
9	25·0	4·61	20·41	81·33	30

4. Weinsäure $^1/_{40}$ norm.

Nr.	C_1	C_2	A	$\frac{A \cdot 100}{C_1}$	K Wasser
1	24·86	24·75	0·11	0·45	0
2	24·86	22·60	2·25	9·05	10
3	24·93	20·50	4·44	17·81	15
4	24·93	16·75	8·16	32·75	20
5	24·93	11·50	13·44	53·91	25
6	24·93	8·25	16·67	66·87	27
7	24·93	2·90	22·03	88·37	30

5. Bernsteinsäure $^1/_{40}$ norm.

Nr.	C_1	C_2	A	$\frac{A \cdot 100}{C_1}$	K Wasser
1	25·00	22·60	2·41	9·63	0
2	25·00	22·05	2·96	11·83	5
3	25·00	19·55	5·45	21·50	10
4	17·26	10·60	6·67	38·65	15
5	20·36	7·30	13·66	64·14	20
6	17·26	2·65	14·60	84·69	25
7	17·26	0·31	16·95	98·20	30

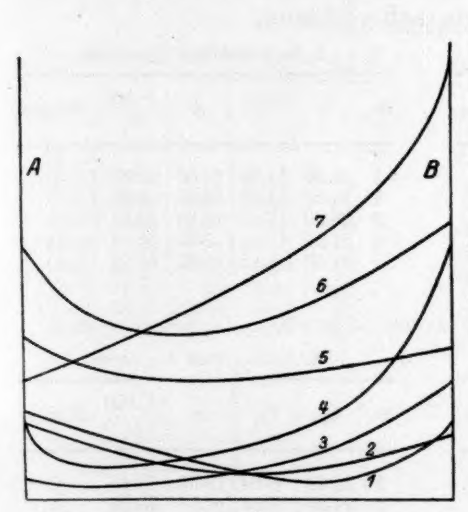


Fig. 1. Achse A = 100% Alkohol. B = 100% Wasser. Linie 1 = $^1/_{40}$ norm. KBr. 2 = $^1/_{40}$ norm. $MnCl_2$. 3 = $^1/_{40}$ norm. $CaCl_2$. 4 = $^1/_{40}$ norm. $CuCl_2$. 5 = $^1/_{40}$ norm. KJ. 6 = $^1/_{40}$ norm. $AgNO_3$. 7 = $^1/_{40}$ norm. CdJ_2.

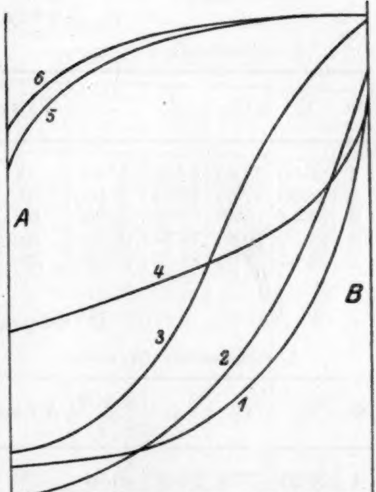


Fig. 3. Achse A = 100% Alkohol. B = 100% Wasser. Linie 1 = $^1/_{40}$ norm. Essigsäure. 2 = $^1/_{40}$ norm. Weinsäure. 3 = $^1/_{40}$ norm. Bernsteinsäure. 4 = $^1/_{40}$ norm. Oxalsäure. 5 = $^1/_{40}$ norm. Benzoesäure. 6 = $^1/_{40}$ norm. Salicylsäure.

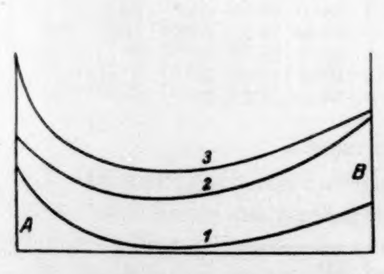


Fig. 2. Achse A = 100% Alkohol. B = 100% Wasser. Linie 1 = $^1/_{40}$ norm. HCl. 2 = $^1/_{40}$ norm. H_2SO_4. 3 = $^1/_{40}$ norm. HNO_3.

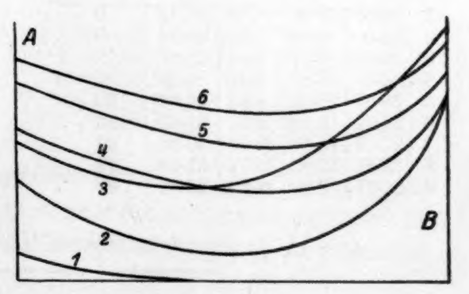


Fig. 4. Achse A = 100% Alkohol. B = 100% Äther. Linie 1 = $^1/_{40}$ norm. Bernsteinsäure. 2 = $^1/_{40}$ norm. Oxalsäure. 3 = $^1/_{40}$ norm. Schwefelsäure. 4 = $^1/_{40}$ norm. Salpetersäure. 5 = $^1/_{40}$ norm. Benzoesäure. 6 = $^1/_{40}$ norm. Salicylsäure.

Tabelle 2. Alkohol-Äther-Gemische (siehe Fig. 4).

A. Anorganische Säuren.

1. Schwefelsäure $^1/_{40}$ norm.

Nr.	C_1	C_2	A	$\frac{A \cdot 100}{C_1}$	K Äther
1	26·00	13·65	12·37	47·48	0
2	28·90	17·65	11·27	39·00	10
3	24·53	16·50	8·09	32·96	15
4	24·53	10·00	14·54	59·23	25
5	24·53	3·05	21·50	87·58	30

2. Salpetersäure $^1/_{40}$ norm.

Nr.	C_1	C_2	A	$\frac{A \cdot 100}{C_1}$	K Äther
1	24·35	11·55	12·50	52·82	0
2	24·35	14·00	10·35	42·51	5
3	26·30	16·40	10·10	38·11	15
4	24·50	17·10	7·70	31·01	25
5	24·50	9·15	15·65	62·98	30

B. Organische Säuren.

1. Benzoesäure $^1/_{40}$ norm.

Nr.	C_1	C_2	A	$\frac{A \cdot 100}{C_1}$	K Äther
1	24·50	7·75	16·72	68·26	0
2	24·20	11·30	13·89	84·48	10
3	25·20	11·90	13·23	52·50	15
4	24·25	11·05	13·20	54·43	20
5	24·25	10·10	13·64	56·26	25
6	24·25	7·30	16·94	73·15	30

2. Salicylsäure $^1/_{40}$ norm.

Nr.	C_1	C_2	A	$\frac{A \cdot 100}{C_1}$	K Äther
1	25·90	6·10	19·81	76·48	0
2	24·25	7·27	16·98	70·03	5
3	25·99	9·44	16·42	63·40	10
4	25·20	10·70	15·20	58·69	15
5	26·15	10·35	15·74	60·19	20
6	26·15	9·85	16·31	62·37	25
7	26·15	5·65	20·46	78·25	30

3. Oxalsäure $^1/_{40}$ norm.

Nr.	C_1	C_2	A	$\frac{A \cdot 100}{C_1}$	K Äther
1	25·00	16·20	8·78	35·12	0
2	25·00	17·80	7·26	29·04	5
3	25·00	18·57	6·45	25·83	10
4	26·67	20·25	6·40	24·06	15
5	26·67	20·05	6·62	24·82	20
6	26·67	18·45	8·23	31·60	25
7	26·67	15·25	10·75	40·22	27
8	25·87	12·90	13·77	51·63	29
9	26·67	9·20	17·50	65·52	30

4. Bernsteinsäure $^1/_{40}$ norm.

Nr.	C_1	C_2	A	$\frac{A \cdot 100}{C_1}$	K Äther
1	25·00	22·60	2·41	9·63	0
2	24·70	23·85	0·85	3·44	5
3	24·70	24·26	0·45	1·82	10
4	24·70	24·70	0	0	15
5	16·45	16·45	0	0	20
6	16·45	16·45	0	0	25

C. Jod $^1/_{10}$ norm.

Nr.	C_1	C_2	A	$\frac{A \cdot 100}{C_1}$	K Äther
1	93·25	4·20	89·04	95·49	0
2	93·25	7·93	85·27	91·44	10
3	93·25	8·76	84·49	90·61	15
4	100·50	8·89	91·56	91·11	20
5	100·50	7·25	92·43	92·89	30

Tabelle 3. Toluol-Alkohol- bzw. Toluol-Äther-Gemische.

A. Benzoesäure $^1/_{40}$ norm.

1. Toluol-Alkohol-Gemische (siehe Fig. 5).

Nr.	C_1	C_2	A	$\frac{A \cdot 100}{C_1}$	K_{Toluol}
1	24·50	7·75	16·72	68·26	0
2	18·53	15·70	2·82	15·25	2
3	25·20	23·55	1·65	6·55	5
4	25·20	24·50	0·70	2·78	10
5	25·20	24·95	0·25	0·99	15
6	25·55	24·25	1·30	5·09	20
7	25·55	23·10	2·45	9·68	25
8	25·55	10·30	15·25	59·69	30

2. Toluol-Äther-Gemische.

Nr.	C_1	C_2	A	$\frac{A \cdot 100}{C_1}$	K_{Toluol}
1	24·25	7·30	16·94	73·15	0
2	25·55	18·85	6·68	26·14	5
3	25·55	21·45	4·07	15·93	10
4	27·30	22·15	5·12	18·76	15
5	27·30	20·95	6·37	23·33	20
6	27·30	19·05	8·24	30·18	25
7	25·55	10·30	15·25	59·63	30

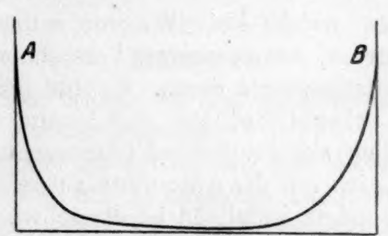


Fig. 5. Achse $A = 100\%$ Alkohol. $B = 100\%$ Toluol. $^1/_{40}$ norm. Benzoesäure.

B. Jod $^1/_{10}$ norm.

1. Toluol-Alkohol-Gemische.

Nr.	C_1	C_2	A	$\frac{A \cdot 100}{C_1}$	K_{Toluol}
1	93·25	4·20	89·04	95·49	0
2	93·25	16·35	76·94	82·51	10
3	93·25	17·50	75·82	81·31	15
4	91·00	16·70	74·30	81·65	20
5	91·00	15·75	75·25	82·69	30

2. Toluol-Äther-Gemische.

Nr.	C_1	C_2	A	$\frac{A \cdot 100}{C_1}$	K_{Toluol}
1	100·80	7·25	92·43	92·89	0
2	100·80	17·03	83·47	83·05	10
3	93·75	17·40	76·35	81·57	15
4	93·75	17·15	76·64	81·75	20
5	91·00	15·75	75·25	82·69	30

Zusammenfassung.

1. Die Adsorption von Salzen bzw. anorganischen und organischen Säuren durch Kohle aus gemischten Lösungsmitteln wurde an mehreren Beispielen untersucht.

2. Die Kurven, welche den Zusammenhang zwischen den adsorbierten Mengen des gelösten Stoffes und der Zusammensetzung des lösenden Gemisches graphisch darstellen, verlaufen von Fall zu Fall individuell und eigentümlich. Sie erinnern deutlich an diejenigen, welche überhaupt die Änderungen der Eigenschaften der Lösungen mit der Zusammensetzung der gemischten Lösungsmittel (Dichte, Dampf-

druck, Oberflächenspannung, Leitfähigkeit der gelösten Elektrolyte, innere Reibung usw.) darstellen.

3. Die von uns beobachteten Kurven erscheinen entweder zwischen den Werten für die beiden reinen Lösungsmittel regelmässig verlaufend oder sie weisen einen Minimumbereich der Zwischenwerte auf.

4. Für Alkohol-Wasser-Gemische sind die Adsorptionskurven der meisten Salze (mit Ausnahme von CdJ_2), sowie auch der anorganischen Säuren durch einen Minimumbereich der Zwischenwerte charakterisiert, dagegen die Adsorptionskurven der organischen Säuren keinen Minimumbereich besitzen, dafür aber besonders mannigfaltig verlaufen.

5. In Gemischen, welche kein Wasser enthalten, laufen sämtliche Adsorptionskurven, soweit unsere Versuche reichen, einen Miniumbereich der Zwischenwerte durch. Es sind indes auch in diesen Fällen Ausnahmen bekannt (Schilow und Lepin, loc. cit.).

6. Die Adsorption aus gemischten Lösungsmitteln ist manchmal sehr stark im Vergleich mit der Adsorption aus reinen Lösungsmitteln herabgedrückt. Besonders auffallend ist die schwache Adsorption von Benzoesäure aus dem Gemische von Toluol mit Alkohol, obgleich aus diesen beiden einzelnen Flüssigkeiten Benzoesäure stark adsorbiert wird. Analoge Erscheinungen sind häufig genug und lassen sich weder durch eigene Adsorption von Lösungsmitteln bzw. durch das Verdrängungsprinzip noch durch die Oberflächeneigenschaften der Stoffe allein erklären.

7. Obgleich im grossen ganzen ein gewisser Zusammenhang zwischen Adsorption von Stoffen aus bestimmten Lösungsmitteln und deren Löslichkeit in denselben Medien nicht zu verkennen ist, hat er doch einen rein qualitativen Charakter und lässt sehr viele Abweichungen und Ausnahmen beobachten, welche auf eine gleichzeitige Wirkung von mehreren komplizierten Einflüssen andeuten.

8. Die Adsorptionsvorgänge greifen tief in die molekulare Natur der drei beteiligten Stoffe, nämlich des Adsorbenten, des adsorbierbaren Stoffes und des lösenden Mediums ein, daher kommt das verwickelte Bild der Zusammenhänge und Verhältnisse.

Moskau, Physik.-Chem. Labor. d. Russ. Wiss.-Chem. Instituts.

August 1925.

Die Absorptionsspektren und Aktivierungsstufen von Naphthalin und einigen Methylderivaten.

Von

Henry G. de Laszlo.

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 8. 7. 25.)

Einleitung.

Schon seit Jahren erregte der Bau der Moleküle das grösste Interesse der Chemiker und der Physiker.

Als beste Methode zur Erforschung des Aufbaues der Moleküle wird die Untersuchung der Absorptions- und Emissionsspektren betrachtet. Es hat sich gezeigt, dass die Moleküle immer Bandenspektren geben, die sich von dem äussersten Ultrarot (400 μ) bis zu dem extremen Ultraviolett (200 Å) erstrecken.

Die Struktur der Bandenspektren, besonders im sichtbaren und ultravioletten Teil zwischen 4000 und 2000 Å wurde zuerst rein empirisch von Deslandres festgestellt. Jedoch kommt den verschiedenen Koeffizienten in den von ihm aufgestellten Formeln keine physikalische Bedeutung zu.

Im Jahre 1916 haben Schwarzschild, Heurlinger, Lenz, Kratzer und Sommerfeld ihrerseits eine Hypothese der Bandenspektren gegeben; danach soll die innere Energie eines Moleküls in drei Termen, die gleichzeitig veränderlich sind, zerlegt werden können. Diesen Termen entsprechen die Rotationen des Moleküls, die Schwingungen der Atome und die Elektronenbewegungen.

Diese Theorie, verbunden mit den Postulaten von Bohr, gab die Möglichkeit, die Verteilung der Banden und deren Feinstruktur mit den physikalischen Eigenschaften der Moleküle in Zusammenhang zu bringen. Es müsste danach jeder Körper im Dampfzustande ein Bandenspektrum geben, dessen Banden in feine Linien zerlegbar sein müssten. Nun haben aber experimentelle Untersuchungen, die im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Zürich von V. Henri und seinen Mitarbeitern seit 1920 gemacht wurden, gezeigt, dass eine grosse An-

zahl von Körpern im Dampfzustande Bandenspektren geben, in denen keine solche Feinstruktur vorhanden ist. So z. B. besteht für Tiophen oder für die aliphatischen Amine das Absorptionsspektrum im Ultraviolett aus einer Reihe von schmalen Banden von 2 bis 5 Å Breite, die aber kontinuierlich sind und gar keine Feinstruktur aufweisen.

Bei anderen Substanzen wurde gefunden, dass das Spektrum breite (von 15 bis 100 Å und mehr) vollständig kontinuierliche Banden zeigt, so z. B. bei Aceton und den Aldehyden, für die man eine breite kontinuierliche Bande bei $\lambda = 2700$ Å erhält.

Diese Fälle sind gar nicht von den obengenannten Autoren vorausgesehen worden.

Die erste Deutung wurde von V. Henri gegeben, der angenommen hatte, dass die Feinzerlegung und die schmalen Banden mit der Polarität der Moleküle in naher Beziehung stehen. Das Problem hat sich dann noch weiter entwickelt; es war nämlich gelungen nachzuweisen, dass das Absorptionsspektrum eines und desselben Körpers sich ändert, wenn man die Absorption von dem roten bis zu dem ultravioletten Ende des Spektrums verfolgt. Bei einer ganzen Reihe von Substanzen im Dampfzustande findet man im sichtbaren Gebiet Banden, die eine sehr schöne Feinzerlegung aufweisen. Für kürzere Wellenlängen erhält man schmale kontinuierliche Banden, und noch weiter nach dem Ultraviolett finden sich nur ganz breite kontinuierliche Banden. Die Moleküle eines und desselben Körpers geben also Spektren, die je nach der Frequenz der absorbierten Strahlen verschieden aussehen. Als deutliche Beispiele sollen dienen: Glyoxal[1], Diacetyl (Lardy), Schwefel[2], Naphthalin[3], ferner Phosgen und Thiophosgen[4], Para-Chinon[5] usw.

Es wurde diesen Änderungen des Spektrums folgende theoretische Deutung des Spektrums gegeben: Dem Übergang des Spektrums aus dem feinzerlegten in den kontinuierlichen Teil entspricht eine Änderung im Innern des Moleküls: Die Atome werden lockerer gebunden, das Molekül wird labiler, es entsteht ein neuer Zustand, der einen Übergang zwischen der normalen und der ionisierten Form darstellt. V. Henri hat für diesen Zustand den Namen „Prädissoziation"

---

1) Luthy, Compt. rend. **176**, 1547.

2) V. Henri und Teves, Nature 20. Dezember 1924.

3) V. Henri und H. de Laszlo, Proc. Roy Soc. **105**, 662 und Compt. rend. **178**, 1004.

4) V. Henri und Howell, unveröffentlicht.

5) V. Henri und Light, wird erscheinen in Phil. Mag. 1926.

vorgeschlagen. Das Molekül wird in diesem Zustand chemisch aktiver, wie das direkt für Schwefel und Phosgen gezeigt wurde[1]).

Diese Resultate weisen darauf hin, dass man in den Absorptionsspektren ein Mittel besitzt, um die Struktur des Moleküls näher kennen zu lernen und die verschiedenen Änderungen im Innern der Moleküle zu bestimmen. In der gegenwärtigen Arbeit gelangten speziell die Naphthalinmoleküle und einige ihrer Derivate zur Untersuchung.

Theoretischer Teil.

In den Dampfabsorptionsspektren einer ganzen Reihe von Substanzen treten verschiedene Strukturen auf, die für diese Substanzen charakteristisch sind. Die bisher beobachteten Typen wurden von V. Henri klassifiziert und zwar auf Grund des Mechanismus, der die Absorptionsspektren verursacht, für deren Erklärung man sich auf die Bohrsche Theorie stützen kann.

Atome oder Moleküle, in normalem oder Ruhezustand, besitzen eine gewisse innere Energie E_0. Man kann mittels verschiedener Anregungen, wie z. B. Strahlungen, Wärme, Elektronenstösse, elektrische Entladungen, chemische Reaktionen usw., diese Energie verändern. Diese Veränderung der inneren Energie nennt man Aktivierung des Moleküls. Wenn diese Aktivierung durch die Absorption von irgendeiner Strahlung der Frequenz ν verursacht wird, so ist nach dem zweiten Bohrschen Postulat: $h\nu = E' - E^0$.

Im Falle von Molekeln müssen wir drei Bewegungsarten unterscheiden, und zwar: 1. die Bewegung der Elektronen auf verschiedenen Bahnen; 2. Schwingungen der Atome oder Atomgruppen und 3. Rotation der Molekel.

1. Elektronen.

Aus den Spektren der Elemente, sowie aus den Röntgenspektren lässt sich schliessen, dass die Elektronenbewegungen gequantelt sind. Diesen Elektronenbewegungen entspricht in normalen Molekeln eine gewisse Energie E_e^0. Nach der Anregung der Molekel springen die Elektronen auf neue Bahnen über, deren Energie gleich E_e' ist. Die Aktivierungsenergie der Elektronen ist gleich $E_e' - E_e^0$. Es werden mehrere Werte für diese Energie vorhanden sein, entsprechend den verschiedenen Werten der normalen und der angeregten Elektronenenergien.

[1]) Eine vollständige Zusammenstellung der Fälle der Prädissoziation ist von V. Henri in seinem Buche „Structure des molécules“ (Paris, Hermann, 1925) Kap. V, S. 82—104, gegeben.

2. Atome.

Die Schwingungen der Atome oder Atomgruppen besitzen im Normalzustand eine Energie E_a^0. Durch Erregung können die Schwingungen verändert werden, und zwar auf zweifache Weise.

a) Die Schwingungen sind gequantelt.

In diesem Fall verändert sich die Schwingungsenergie sprungweise und nimmt stationäre Werte von E_a', E_a'', E_a''' usw. an. Man wird also für die Anregungsenergie der Atomschwingungen eine Reihe von folgenden Werten $E_a' - E_a^0$, $E_a'' - E_a^0$ usw. erhalten. Nach der Theorie von Planck kommen diese gequantelten Schwingungen nur dann vor, wenn die Atome oder Atomgruppen entgegengesetzt geladen sind[1]).

b) Ungequantelte Schwingungen.

Die Schwingungsenergie kann in diesem Falle jeden beliebigen Wert annehmen $\gtreqless E_a^0$. Die Verteilung der Energie folgt irgendwie dem Maxwellschen Verteilungsgesetz. Die atomare Anregungsenergie kann innerhalb gewisser Grenzen variieren, die durch die Starrheit oder besser gesagt die Labilität des Moleküls bedingt sind.

3. Moleküle.

Die Rotation des Moleküls besitzt im normalen oder unangeregten Zustand eine Energie $E_m^0 = \frac{1}{2} J_0 \omega_0^2$, wo J_0 das Trägheitsmoment und ω_0 die Winkelgeschwindigkeit ist. Hier müssen wir zwei Bewegungsarten unterscheiden:

a) Die Rotationsbewegung ist gequantelt

und folgt dem Bohrschen Korrespondenzprinzip. Man erhält dann eine Reihe diskreter Werte: $E_m' = \frac{1}{2} J_1 \omega_1^2$, $E_m'' = \frac{1}{2} J_2 \omega_2^2$ usw., mit den Quantenbedingungen $J_0 \omega_0 = \frac{m_0 h^2}{2\pi}$, $J_1 \omega_1 = \frac{m_1 h^2}{2\pi}$. Daraus ergibt sich: $E_m^0 = \frac{m_0^2 h^2}{8\pi^2 J_0}$, $E_m' = \frac{m_1^2 h^2}{8\pi^2 J_1}$ usw., wo m_0, m_1 ganze Zahlen sind.

Nach dem Korrespondenzprinzip kann ein Molekül nur drei Sorten von Übergängen von Rotationszuständen ausführen: $m \rightarrow (m+1)$, oder $m \rightarrow (m-1)$, oder noch von $m \rightarrow m$. In dem letzten Fall wird das

[1]) J. J. Thomson, Intramolekulare Ionisation.

Trägheitsmoment nur durch Elektronen oder Atomschwingungen geändert. Daraus folgt, dass die Anregungsenergie der Rotation nach drei Zweigen mit verschiedenen Werten sich verteilt:

$R(m)$ Positiver Zweig $m \rightarrow m+1$:

$$\frac{(m+1)^2 \cdot h^2}{8\pi^2 J_1} - \frac{m^2 h^2}{8\pi^2 J_0} = \frac{h^2}{8\pi^2}\left[\frac{1}{J_1} + \frac{2m}{J_1} + m^2\left(\frac{1}{J_1} - \frac{1}{J_0}\right)\right];$$

wo $m = 1, 2, 3 \ldots$

$P(m)$ Negativer Zweig $m \rightarrow m+1$:

$$\frac{(m-1)^2 \cdot h^2}{8\pi^2 J_1} - \frac{m^2 h^2}{8\pi^2 J_0} = \frac{h^2}{8\pi^2}\left[\frac{1}{J_1} + \frac{2m}{J_1} - m^2\left(\frac{1}{J_1} - \frac{1}{J_0}\right)\right];$$

wo $m = 1, 2, 3 \ldots$

$Q(m)$ Null Zweig $m \rightarrow m$:

$$\frac{m^2 h^2}{8\pi^2 J_1} - \frac{m^2 h^2}{8\pi^2 J_0} = \frac{m^2 h^2}{8\pi^2} \cdot \left[\frac{1}{J_1} - \frac{1}{J_0}\right]; \text{ wo } m = 1, 2, 3 \ldots$$

Für die Absorption gilt allgemein das zweite Bohrsche Postulat $E' - E^0 = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$, wo c die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum $= 3 \cdot 10^{10}$ cm/sec bedeutet. Wir erhalten also für die absorbierte Frequenz den Ausdruck:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{E_e' - E_e^0}{hc} + \frac{E_a' - E_a^0}{hc} + \frac{E_m' - E_m^0}{hc} \text{ cm}^{-1}.$$

Die Energien E_e, E_a, E_m haben, im Falle, dass sie gequantelt werden, diskrete Werte; im anderen Falle ist deren Betrag um einen Mittelwert exponential verteilt.

Ziehen wir für ein Molekül die verschiedenen Anregungsmöglichkeiten in Betracht, so können wir zwischen drei Arten von Absorptionsspektren unterscheiden, innerhalb der Grenzen: 7000 — 1500 Å.

A. Spektren mit Feinzerlegung. Dreifache Quantelung.

Hier zeigt das Molekül eine dreifache Periodizität, die durch die Kombinationen der verschiedenen Aktivierungsenergien untereinander verursacht sind.

a) Elektronen-Aktivierungsenergie:

$E_e' - E_e^0$, $E_e'' - E_e^0$, $E_e''' - E_e^0 \ldots$ von der Grössenordnung 10000 hc.

b) Atomare Aktivierungsenergie:

$E_a' - E_a^0$, $E_a'' - E_a^0$, $E_a''' - E_a^0 \ldots$ von der einige 100 hc.

c) Molekulare Aktivierungsenergie:

$E_m' - E_m^0$, $E_m'' - E_m^0$, $E_m''' - E_m^0 \ldots$ von der einige hc.

Das Absorptionsspektrum besteht also aus einer gewissen Anzahl von Absorptionsgebieten, die den verschiedenen Werten der Elektronenanregung entsprechen.

Jedes Gebiet zerfällt in mehrere Serien von Banden, entsprechend den verschiedenen Anfangs- und Endzuständen der Schwingungsenergie.

Diese Serien sind von zwei Arten; entsprechend entweder demselben Anfangszustand („Klasse" von Fortrat) oder demselben Endzustand („Familie" von Fortrat).

Die Banden derselben Quantenzahlen verschiedener Serien haben sehr oft das Aussehen von Gruppen. („Gruppen" von Deslandres und Fortrat, „Systeme" nach Sommerfeld und Kratzer.)

Jede Bande zerfällt in mehrere Reihen von Linien.

Wenn ein Molekül von dem Normalzustand E^0 in den angeregten E' übergeht, so resultiert:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{E' - E^0}{h \cdot c} = \left.\begin{matrix} A \\ B \\ C \end{matrix}\right\} + n'(\alpha + \alpha' n' + \cdots) - n^0(\alpha + \alpha' n^0 + \cdots)$$
$$+ p'(\beta + \beta' p' + \cdots) - p^0(\beta + \beta' p^0 + \cdots)$$
$$+ q'(\gamma + \gamma' q' + \cdots) - q^0(\gamma + \gamma' q^0 + \cdots)$$
$$+ R(m) + P(m) + Q(m).$$

Daraus folgt:

$$\frac{1}{\lambda} = \left.\begin{matrix} A \\ B \\ C \end{matrix}\right\} + n \cdot \alpha + \cdots + p \cdot \beta + \cdots + q \cdot \gamma + \cdots + R(m) + P(m) + Q(m),$$

wo n, p, q, entweder positive oder negative ganze Zahlen sind.

B. Spektren mit schmalen kontinuierlichen Banden ohne Feinstruktur.

Zweifache Quantelung.

Die Absorptionsspektren dieser Klasse bestehen aus einer Serie von schmalen Banden, von 5 bis 10 Å Breite. Die molekulare Rotation ist also nicht gequantelt, wohl aber die Elektronen- und Atombewegungen.

Diese Art von Struktur wird gefunden in den Spektren der Dämpfe des NH_3, der aliphatischen Amine, des Thiophens, Diacetyls, sowie in Teil 2 des Naphthalinspektrums. Die Dampfspektren der Naphthointrile, der Naphthosäuren, des Teiles 1 der Dimethylnaphthaline u. a. gehören auch zu Typus B.

C. Spektren mit breiten kontinuierlichen Banden.

Einfache Quantelung.

Diese Art von Absorptionsspektren besteht aus sehr breiten und oft flachen Banden, deren Breite 100 bis 300 Å beträgt. Die Banden sind kontinuierlich, d. h. nur die Elektronenbewegungen sind gequantelt. Als Beispiel von Typus *C* können nach V. Henri die Spektren folgender Dämpfe gegeben werden: H_2S, COS, $Ni(CO)_4$, $SnCl_4$, gesättigte Aldehyde und Ketone sowie Teil 3 von Naphthalin und Teil 2 der Dimethylnaphthaline.

Experimenteller Teil.

Angewandte Methodik.

Die Absorption wurde mit Hilfe zweier Hilgerschen Quarzspektrographen untersucht. Das kleinere Instrument hatte ein Cornusches Quarzprisma von 41 mm Höhe und 65 mm Kantenlänge und zwei Quarzlinsen von je 610 mm Brennweite. Die Länge des Spektrums beträgt von $\lambda = 5700$ (Sichtbaren) bis 2200 Å 162 mm, und von $\lambda = 3200$ bis 2200 Å 97 mm.

Der zweite Apparat ist ein „Littrow"-Spektrograph von derselben Firma, der eine Linse von 70 mm klarem Durchmesser und ein 30° Prisma mit einer Fläche von 98 mm Länge und 57 mm Höhe besitzt. Die hintere Fläche des Prismas reflektiert mittels einer Schicht von Zinn-Amalgam. Dieses Instrument gibt eine vorzügliche Dispersion. Man kann die Absorptionskanten, falls sie scharf auftreten, bis zu einer Genauigkeit von 0·01 bis 0·02 Å ausmessen. Die Länge des Spektrums zwischen λ 3200 — 2200 Å beträgt 270 mm.

Lösungsspektren.

Die Substanzen wurden meistens in Hexanlösung photographiert, da nach Klingstedts Untersuchungen[1]) nur die Absorptionsspektren der in gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen gelösten Substanzen untereinander vergleichbar und am ähnlichsten dem Dampfspektrum sind. Dies ist nach V. Henri[2]) in Zusammenhang zu bringen mit der Abwesenheit eines elektrischen Momentes in den Hexanmolekülen. Dagegen haben Äther, Alkohol und Wasser ziemlich grosse Dipolmomente, die die Werte $14{\cdot}2 \cdot 10^{-19}$, $18{\cdot}5 \cdot 10^{-19}$ und $18{\cdot}8 \cdot 10^{-19}$ besitzen.

---

[1]) Compt. rend. **174**, 812.

[2]) V. Henri, Structure des molécules, S. 23 und 25.

Diese letzteren Lösungsmittel wurden ebenfalls öfters benutzt, um ihren Einfluss auf das Absorptionsspektrum kennen zu lernen. Alle Lösungsmittel wurden nach Angaben von V. Henri und Castille[1]) bis zur optischen Durchlässigkeit gereinigt. Die Lösungen wurden nach der Henrischen Methode untersucht[2]).

Die Absorptionsgefässe bestanden aus ineinander geschliffenen Balyröhren, mit denen man Schichtdicken von 3 bis 110 mm herstellen kann.

Als Lichtquelle diente ein kondensierter Eisen-Cadmium-Funke in Luft. Um die Lage der feinen Banden festzustellen, brauchen wir eine kontinuierliche ultraviolette Lichtquelle und benutzten deshalb einen Hochfrequenzfunken zwischen Kupfer- oder Aluminiumelektroden unter destilliertem Wasser[3]). Wegen Nichtgebrauchs dieser ausgezeichneten Lichtquelle ist es anderen Autoren nicht gelungen schmale Banden festzustellen in Substanzen, wo diese sicher vorhanden waren. Für die ganze Arbeit wurden Lumière-Σ-Platten benutzt.

Die Fehlergrenze für die angegebenen Lösungskurven beträgt für die Lage der feinen Banden ± 1 Å, für die breiteren Banden ± 2 Å und für die übrigen Teile der Kurve ± 3 Å.

Dampfspektren.

Um die Dämpfe von Naphthalin und seinen Derivaten untersuchen zu können und die Absorption zu ermöglichen, war es notwendig, die Substanzen zu erwärmen und so einen genügend hohen Dampfdruck zu erzeugen. Für diesen Zweck wurde von V. Henri und mir ein Apparat ganz aus geschmolzenem Quarz hergestellt (Hanff & Buest, Berlin, siehe Fig. 1). Ungefähr $^1/_{10}$ g Substanz wird in die zwei kleinen Bläschen *B* in das innere Rohr gelegt. Alle punktiert angegebenen Teile waren aus durchsichtigem Quarzglas hergestellt, die übrigen Teile bestanden aus undurchsichtigem Quarzgut oder „Vitreosol".

Das innere Rohr war durch vier plangeschliffene Quarzglasfenster *A* abgeschlossen. Um die Kondensation der Substanz durch Abkühlung durch die äussere Luft zu vermeiden, wurde der Raum *D* an beiden Enden des Rohres so hoch wie möglich evakuiert und dann abgeschmolzen. Die Länge der Dampfschicht betrug 30 cm. Das innere Rohr war von einem weiteren Rohr umgeben und beide so zusammengeschmolzen, dass sie eine Art Kühler bildeten. Der Raum zwischen

---

[1]) Bull. Soc. Chim. Biol. **6**, 299.

[2]) V. Henri, Etudes de Photochemie, Paris, Gauthier-Villars, 1919.

[3]) V. Henri, Physik. Zeitschr. **14**, 516 (1913).

den beiden Röhren war mit irgend einer hochsiedenden Flüssigkeit wie Tetralin oder Paraffin gefüllt, die bis zu 250° C benutzt werden konnte. Das äussere Rohr wurde mit Nickelchromdraht umwickelt und auf diese Weise der ganze Apparat elektrisch erwärmt. P bezeichnet zwei Glasquarzschliffe, die mit Gummifett gedichtet wurden und K sind Thermometer. Das innere Rohr wurde mittels zweier Langmuirpumpen bis $< 1/_{1000}$ mm evakuiert. Aufnahmen wurden jeweils nach einer Temperatursteigerung von etwa 20° C gemacht.

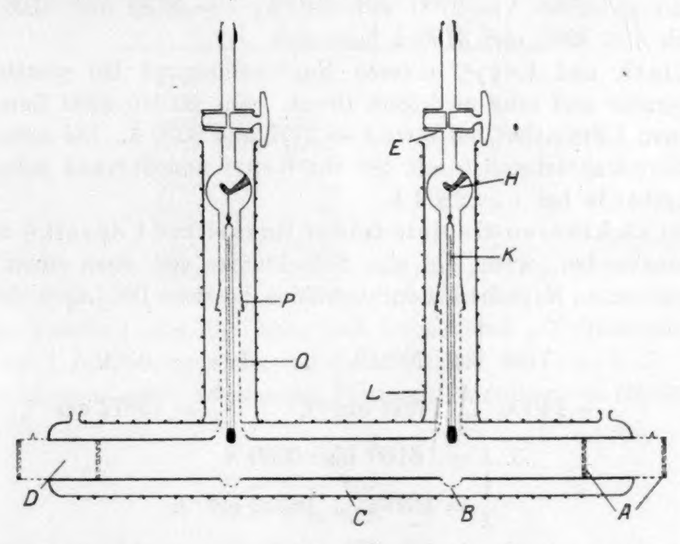


Fig. 1.

Die Eisenlinien wurden identifiziert mit Hilfe der Tabellen von Exner und Haschek, von Kayser[1]) und mittels der Normalen, die von der International Astronomical Union, Rome 1922, festgelegt worden sind. Alle Eisenlinien wurden auf internationale Angstromeinheiten umgerechnet und dann mittels Fowlers Tabellen[2]) auf Vakuum reduziert. Die Platten wurden auf einem Mikroskop mit Messstrommolekular und Mikrosummarobjektiv, Brennweite 42 mm von Leitz ausgemessen. Messungen, die auf diese Weise gemacht wurden, besassen dieselbe Genauigkeit wie diejenigen, die mit grösseren Komparatoren ausgeführt waren.

---

[1]) Handbuch der Spektroskopie, Bd. VII (1924).

[2]) Report on series in line spectra, London 1922, S. 81.

Untersuchung über die Naphthalinmolekel.

Absorptionsspektren.

Das Naphthalinlösungsspektrum ist im Ultraviolett von vielen Autoren gemessen worden[1]).

Das Absorptionsspektrum von Naphthalindampf ist nur wenig untersucht gewesen.

Purvis[2]) hat die Absorption bei Temperaturen von 100° C bis 180° C photographiert. Er konnte nur einige breite, verschwommene Banden zwischen $\lambda = 2700$ und 2540 Å, $\lambda = 3130$ und 3100 Å und endlich $\lambda = 3240$ und 3190 Å feststellen.

Stark und Levy[3]) massen Naphthalindampf bei gewöhnlicher Temperatur und sehr niedrigem Druck. Sie fanden zwei Banden im extremen Ultraviolett bei etwa $\lambda = 2175$ und 2090 Å. Die erste korrespondiert wahrscheinlich mit der von Henri und Steiner gefundenen Lösungsbande bei $\lambda = 2209$ Å.

Im sichtbaren Gebiete fanden Russel und Lapraik[4]) drei Absorptionsbanden, wenn sie eine Schichtdicke von etwa einem Meter geschmolzenen Naphthalins durchstrahlen liessen. Die Lagen der Banden sind bei:

$$1.\ \lambda = 7140 \text{ bis } 7030\ \text{Å} \qquad 2.\ \lambda = 6300\ \text{Å}$$

$$\frac{1}{\lambda} = 14006 \ \text{„}\ 14224\ \text{cm}^{-1}, \qquad \frac{1}{\lambda} = 15872\ \text{cm}^{-1},$$

$$3.\ \lambda = 6160 \text{ bis } 6060\ \text{Å}$$

$$\frac{1}{\lambda} = 16234 \ \text{„}\ 16502\ \text{cm}^{-1}.$$

Im Ultrarot gibt Naphthalin eine Reihe von Absorptionsbanden, die von Coblenz und Strang gemessen worden sind. Die Lagen dieser Banden werden weiter unten angegeben.

Emissionsspektren von Naphthalin.

Die Kathodenlumineszenz von Naphthalin wurde zuerst von Goldstein[5]) und später von Fischer[6]) untersucht. Diese Autoren

---

[1]) Hartley, Journ. Chem. Soc. **39**, 153 (1881), **47**, 685 (1885); Baly und Tuck, Journ. Chem. Soc. **93**, 1902 (1908); Homer und Purvis, Journ. Chem. Soc. **87**, 280 (1912); Dickson, Zeitschr. f. wiss. Phot. **10**, 166 (1912); Baly und Guthrie, Phil. Mag. **28**, 223 (1915); V. Henri und Steiner, Compt. rend. **175**, 421 (1922).

[2]) Journ. Chem. Soc. 1315 (1912).

[3]) Jahrb. d. Rad. u. El. 1913, S. 179.

[4]) Journ. Chem. Soc. **39**, 68 (1881).

[5]) Physik. Zeitschr. **11**, 430 (1910).

[6]) Zeitschr. f. wiss. Phot. **6**, 315 (1908).

fanden, dass Naphthalin unter der Einwirkung von Kathodenstrahlen stark leuchtet. Das Emissionslicht wurde nach Fischer mittels eines Spektrographen untersucht. Die so erhaltenen Aufnahmen zeigten eine Reihe von ziemlich scharfen Banden, die nach Rot abschattiert sind. Ferner erhielt man noch drei sehr verschwommene breite Banden, die im Vergleich zu den scharfen Banden mehr gegen Ultraviolett gelegen sind.

Tabelle 1.

λ Mitte Å	$\frac{1}{\lambda}$ cm^{-1}	J	
6485	15420	2	A
6320	15820	4	B
6167	16215	4	C
6005	16650	3	D
5905	16936	5	E
5757	17370	4	G
5620	17795	1	H
5580	17920	3	K
5425	18435	4	L
4750	21075	Drei sehr breite und flache Banden	
4080	24510		

Die Tabelle 1 gibt die Lagen und Intensitäten (J) der Banden an. J ist von 1 bis 6 angegeben, wo 6 die stärkste ist.

Sucht man nach konstanten Frequenzintervallen, so findet man folgendes:

$$B - A = 400 \text{ cm}^{-1}$$
$$D - C = 435 \text{ „}$$
$$G - E = 435 \text{ „}$$
$$H - G = 425 \text{ „}$$
$$\text{Mittelwert} = 425 \text{ cm}^{-1}.$$

Ausserdem besteht noch ein Längsintervall:

$$H - C = 1580 \text{ cm}^{-1}$$
$$G - B = 1550 \text{ „}$$
$$E - A = 1515 \text{ „}$$
$$\text{Mittelwert} = 1545 \text{ cm}^{-1}.$$

Im Lösungsspektrum von Naphthalin findet man Intervalle von 450 cm^{-1} und 1450 cm^{-1}.

Ausserdem hat Goldstein die Kathodenlumineszenz von Naphthalin in Chlorbenzollösung gemessen. Die Lösung wurde in festem Zustand bei — 180° C untersucht. Er erhielt auf diese Weise eine Reihe von elf Banden zwischen λ = 4730 Å (21140 cm^{-1}) und λ = 5820 Å (17180 cm^{-1}).

Fluoreszenz.

Die Fluoreszenz des Naphthalins ist von Dickson[1]) sehr genau gemessen worden. Die Messungen beziehen sich auf die Bandenkanten, die alle nach Rot abschattiert sind (Tabelle 2).

Tabelle 2.

	λ Å	$\frac{1}{\lambda}$ cm^{-1}		λ Å	$\frac{1}{\lambda}$ cm^{-1}
A	3654	27370	K	3292	30360
B	3627	27570	L	3235	30910
C	3558	28110	M	3190	31350
D	3498	28590	N	3142	31830
E	3447	29010	O	3098	32280
G	3386	29530	P	3046	32830
H	3340	29940	S	3000	33330

Nach Ley und Engelhardt[2]) besitzt Naphthalin neun Fluoreszenzbanden zwischen 26650 und 31900 cm^{-1}, die fast linienartig aussehen.

Stark und Steubing[3]) fanden, dass im Fluoreszenzlicht von Naphthalin sieben Banden auftreten zwischen $\lambda = 3050 - 3350$ Å und $\lambda = 3450 - 3580$ Å.

Stark und Meyer[4]) beobachteten für Naphthalin sieben Fluoreszenzbanden zwischen $\lambda = 3140 - 4500$ Å.

Eigene Untersuchungen.

Naphthalinlösungsspektrum in Hexan.

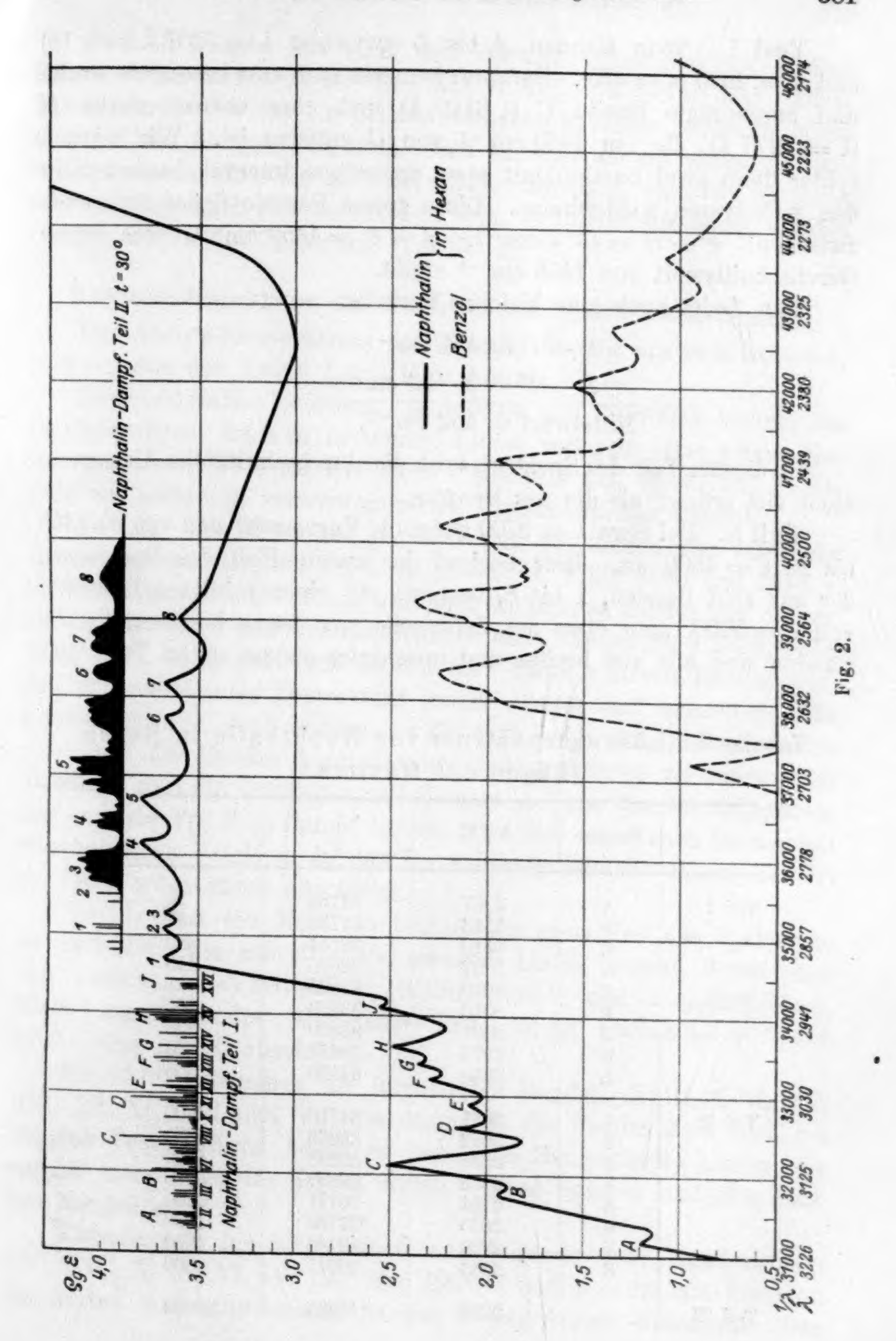
In der gegenwärtigen Arbeit wurde das Naphthalin im Hexan von uns sorgfältig gemessen, und dabei ergab sich, dass unsere Werte für die Bandenlagen mit denen von V. Henri und Steiner übereinstimmen. Die Intensität der Absorption wurde besonders genau gemessen, und die betreffenden Werte liegen in der Tabelle 3 vor.

Die Kurve ist auf Fig. 2 abgebildet. Zugleich soll auch die Absorptionskurve von Benzol im Hexan nach V. Henri[5]) zur Abbildung gelangen. Wie ersichtlich, ist die Absorptionsgrenze von Naphhthalin um etwa 6000 cm^{-1} nach Rot gegenüber Benzol verschoben.

Das Naphthalinlösungsspektrum besteht aus drei Teilen.

---

[1]) Zeitschr. f. wiss. Phot. **10**, 166 (1912).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chem. **74**, 30 (1910).
[3]) Physik. Zeitschr. **9**, 481 (1908).
[4]) Physik. Zeitschr. **8**, 250 (1907).
[5]) Journ. de Phys. **3**, 181 (1922).



Naphthalin-Dampf. Teil II. t = 30°
Naphthalin-Dampf. Teil I.
Naphthalin
Benzol
in Hexan
lg ε
4,0
3,5
3,0
2,5
2,0
1,5
1,0
0,5
1/λ
λ
31000 3226
32000 3125
33000 3030
34000 2941
35000 2857
36000 2778
37000 2703
38000 2632
39000 2564
40000 2500
41000 2439
42000 2380
43000 2325
44000 2273
45000 2223
46000 2174
A B C D E F G H J
1 2 3 4 5 6 7 8

Fig. 2.

Teil I. Neun Banden A bis L zwischen $\lambda = 3207$ Å ($\varepsilon = 16$) und $\lambda = 2930$ ($\varepsilon = 365$). Darunter bemerkt man eine besonders starke und ausgeprägte Bande C (λ 3110 Å) und eine ebenso starke H ($\lambda = 2975$ Å), die um 1460 cm^{-1} von C entfernt ist. Wir werden später diese zwei Banden mit etwa demselben Intervall besonders in den β-Derivaten wiederfinden. Diese grosse Periode findet man auch zwischen: $F - B = 1457$ cm^{-1}, $H - C = 1459$ cm^{-1}, was einen Durchschnittswert von 1458 cm^{-1} ergibt.

Man findet auch eine kleinere Periode:

$$D - C = 451 \text{ cm}^{-1}$$
$$L - F = 2 \cdot 453 \text{ cm}^{-1}$$
$$\text{Mittelwert} = 452 \text{ cm}^{-1}.$$

In diesem Teil des Spektrums ist die durchschnittliche Absorption nicht viel grösser als die des Benzols.

Teil II. Bei etwa $\lambda = 2700$ steigt die Kurve sehr steil von $\varepsilon = 365$ bis zu $\varepsilon = 4800$ an. Hier beginnt der zweite Teil des Spektrums, der aus acht Banden, 1 bis 8, besteht, mit einer mittleren Intensität von $\varepsilon = 5000$, also etwa das Zehnfache von denen bei Benzol. Die Banden sind alle viel breiter und unscharfer als im ersten Teil.

Tabelle 3. Lösungsspektrum von Naphthalin in Hexan. Lagen der Maxima.

	Banden	λ	$\frac{1}{\lambda}$	ε
Teil I	A	3207	31182	16
	B	3148	31766	87
	C	3110	32154	320
	D	3067	32605	145
	E	3040	32895	125
	F	3010	33223	200
	G	2994	33400	230
	H	2975	33613	320
	L	2930	34130	365
Teil II	1	2881	34710	4800
	2	2852	35063	4800
	3	2835	35273	4800
	4	2755	36297	6400
	5	2724	36711	6400
	6	2650	37736	4800
	7	2620	38168	4800
	8	2563	39017	4000
Teil III	—	2209	45269	96000

Teil III besteht aus einer sehr starken kontinuierlichen, breiten Bande, deren Maximum bei $\lambda = 2209$ Å und $\varepsilon = 96000$ liegt. Diese Bande wurde von uns nur bei den Methylnaphthalinen gemessen, nicht aber bei den übrigen Derivaten. Man kann jedoch mit einiger Sicherheit annehmen, dass sie auch bei diesen vorkommt, nur wird sie mehr oder weniger nach Rot verschoben sein, in Übereinstimmung mit den übrigen Teilen des Spektrums (Tabelle 3).

Absorptionsspektrum des Naphthalindampfes (Beschreibung).

Das Absorptionsspektrum des Dampfes besteht aus zwei Gebieten, entsprechend den Teilen I und II in Lösung.

Das erste Gebiet zwischen $\lambda = 3192{\cdot}64$ und $2818{\cdot}37$ Å besteht aus Bandengruppen, die sich in scharfe Linien zerlegen. Das zweite Gebiet von $\lambda = 2820$ Å bis $\lambda = 2485$ Å schliesst sich direkt an, es besteht aus mehreren verschwommenen kontinuierlichen Banden.

Teil II. Bei 20° C und $p = 0{\cdot}05$ mm erscheinen vier schwache verschwommene Banden bei etwa $\lambda = 2784$, 2750, 2680 und 2644 Å. Bei 23° C und $p = 0{\cdot}071$ mm werden diese Banden stärker und breiter, gleichzeitig treten sehr verschwommene neue Banden bei λ 2778, 2740, 2710, 2636, 2613, 2590 und 2560 Å auf. Diese letzteren Banden werden mit wachsender Temperatur immer breiter und intensiver. Die Photographien $(C + D)$ wurden bei 25° und 30° C aufgenommen; man sieht, wie die Banden kontinuierlich und strukturlos verlaufen. Auf Tabelle 3 sind die Grenzen g und Maxima m dieser Banden angegeben. Der gesamte Teil II in Dampf ist um etwa 505 cm^{-1} nach Ultraviolett verschoben im Vergleich zu den Hexanlösungsbanden. Dieser Teil ist auf Fig. 2 schematisch abgebildet.

Teil I. Erst von 35° C an beginnt der erste Teil des Spektrums zu erscheinen, der aus etwa 450 scharfen Linien besteht, deren Lage sich zwischen $\lambda = 2818{\cdot}37$ Å, $35481{\cdot}5$ cm^{-1} und $\lambda = 3192{\cdot}64$ Å, $33122{\cdot}4$ cm^{-1} befindet. Der ganze Teil I ist auf Platten $(A + B)$ bei 140° C und 105° C abgebildet.

Bei 35° C erscheinen die intensivsten Banden: XVIII, XVII, XV, XIII, XII, XI, VIII und VII, die eigentlich die Bandenköpfe sind, bei höheren Temperaturen bekommt man eine Menge feiner Linien, die auf der roten Seite des Kopfes liegen. Diese Banden sind also nach Rot abschattiert.

Zwischen 45 bis 60° C erscheinen folgende neue Bandenköpfe: XVI, XIV, X, IX, VI, IV, III. Bei 105° C und $p = 24$ mm kommen die letzten und schwächsten Banden II und I zum Vorschein. Das

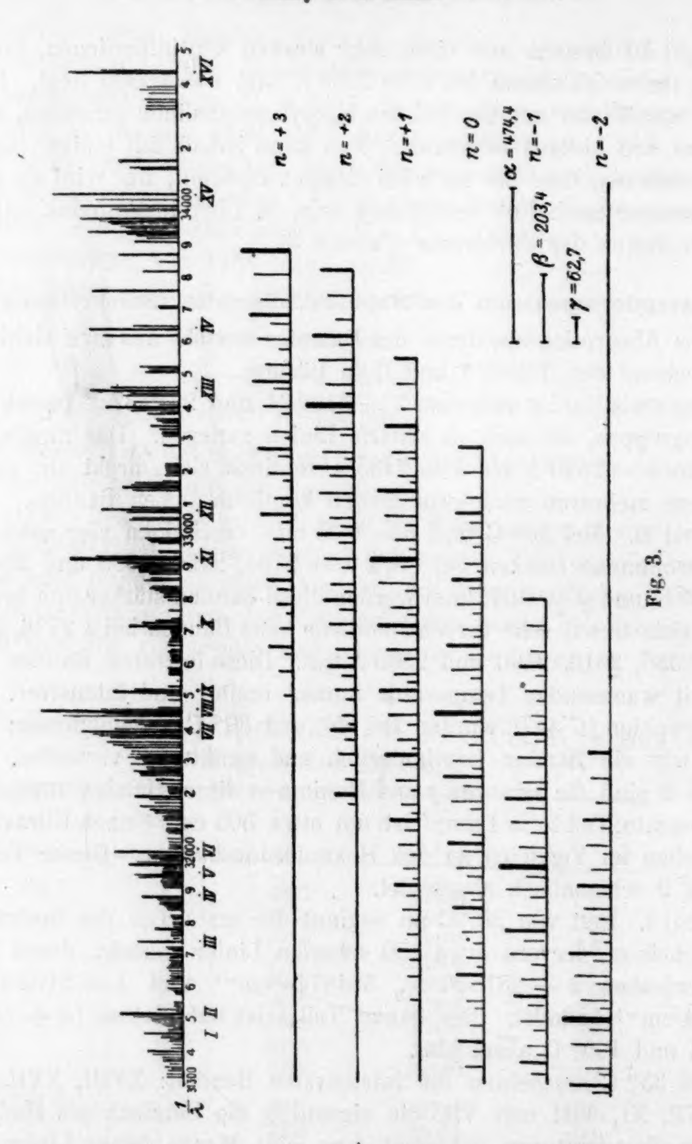


Fig. 8.

ganze Spektrum von Teil I besteht aus 18 bis 20 Banden, von denen jede wiederum in etwa 20 sehr feine Banden oder Linien zerlegt werden kann, deren Abstände voneinander ungefähr 0·4 Å betragen.

Alle Banden und Linien in Teil I haben ganz scharfe Kanten, die sich gut messen lassen.

Bei etwa 2820 Å geht das Spektrum in die kontinuierlichen Banden von Teil II über. Dieser Übergang wird später noch näher beschrieben werden.

In Fig. 3 ist Teil I des Naphthalindampfspektrums schematisch abgebildet. Die kleine Skala verunmöglicht das Einzeichnen sämtlicher schwacher Banden. Die Strichhöhe gibt die ungefähren Intensitäten an. Unter dem Spektrum geben wir die Zerlegung nach den verschiedenen Periodizitäten.

Die Zerlegung des Absorptionsspektrums von Naphthalindampf in Serien von Banden.

Man ersieht sofort aus Teil I des Naphthalindampfspektrums, dass es zu Typus A gehört, also dreifach gequantelt ist. Man sollte folglich die Frequenzen der Bandenkanten in eine Gleichung folgender Art einreihen können:

$$\frac{1}{\lambda} = \left.\begin{matrix} A \\ B \\ C \end{matrix}\right\} + n\alpha + p\beta + q\gamma + R(m) + P(m) + Q(m).$$

Die Banden VIII, XI, XIII, V und II sind alle von genau demselben Aussehen und Bau, sie sollten daher zu derselben Serie gehören.

Folgende Frequenzintervalle erscheinen öfters in dem Spektrum, z. B.: XI − X = 203·6 cm^{-1}, X − IX = 203·4 cm^{-1}.

Ein grösseres Intervall, nämlich dasjenige zwischen Banden VIII und XI von **474·4** cm^{-1} findet sich ebenfalls häufig, des weiteren ein drittes von **62·7** cm^{-1}.

Wir können demnach die Frequenzen eines sehr grossen Teiles der Banden einschliesslich der meisten stark ausgeprägten durch folgende Formel ausdrücken:

$$\frac{1}{\lambda} = \mathbf{32455{\cdot}4 + n \cdot 474{\cdot}4 + p \cdot 203{\cdot}4 + q \cdot 62{\cdot}7}.$$

Da Bande 32455·4 die grösste Intensität besitzt, haben wir sie als Nullinie angenommen. Für die übrigen Banden ist $n = -2$ bis $+3$, $p = -4$ bis $+4$ und $q = -6$ bis $+2$.

In Tabelle 4 geben wir zum Vergleich eine Reihe von beobachteten und kalkulierten Werten für einige Bandenkanten. Diese stimmen annäherungsweise gut überein. Es soll damit nicht behauptet werden, dass man nicht andere Formeln mit quadratischen Gliedern aufstellen könnte, welche die Regelmässigkeiten besser zum Ausdruck bringen. Immerhin ergibt sich das Vorhandensein gewisser Perioden, die sich

stets wiederholen. Sie müssen einen physikalischen Sinn haben und geben einen Einblick in die Schwingungsfrequenzen der verschiedenen Atomgruppen in den Naphthalinmolekeln. Wir werden später sehen, dass die Frequenzintervalle 474·4 und 203·4 im ultraroten Absorptionsspektrum auftreten.

Tabelle 4.

p	$n=-2$		$n=-1$		$n=0$		$n=+1$		$n=+2$	
	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.
−4	30693·0	—	31167·4	—	31641·8	45·2	32116·2	—	32590·6	89·3
−3	30896·4	—	31370·8	70·7	31845·2	45·4	32319·6	18·4	32794·0	—
−2	31099·8	—	31574·2	—	32048·6	—	32523·9	22·8	32997·4	—
−1	31303·2	—	31777·6	80·0	32252·0	54·4	32726·4	26·2	33200·8	01·0
0	31506·6	08·2	31981·0	79·5	32455·4	55·4	32929·8	29·8	33404·2	03·7
+1	31710·0	07·8	32104·4	05·4	32658·8	59·8	33133·2	35·1	33607·6	—
+2	31913·4	13·2	32307·8	07·1	32862·2	58·6	33336·6	39·9	33811·0	—
+3	32116·8	20·9	32511·2	09·5	33065·6	—	33540·0	—	34014·4	13·4
+4	32320·2	18·4	32714·6	15·2	33269·0	—	33743·4	—	34217·8	—

q	$n=0$ $p=0$		$n=+1$ $p=0$		$n=0$ $p=+1$	
	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.
−6	32079·2	79·6	32543·6	40·8	32292·6	—
−5	32141·9	41·2	32606·3	05·8	32355·3	35·3
−4	32204·6	02·6	32669·0	68·3	32408·0	09·9
−3	32267·3	65·1	32731·7	31·5	32470·7	—
−2	32330·0	30·0	32804·4	04·6	32533·4	33·1
−1	32392·7	92·9	32867·1	70·2	32596·1	95·7
+0	32455·4	55·4	32929·8	29·8	32658·8	59·8
+1	32518·1	18·4	32992·5	—	32721·5	23·0
+2	32580·8	82·4	33055·2	55·3	32784·2	—

q	$n=-1$ $p=+1$		$n=-2$ $p=+2$		$n=0$ $p=-3$	
	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.
−6	31728·2	29·5	31537·2	37·6	31469·0	70·2
−5	31790·9	—	31599·9	99·7	31531·7	34·1
−4	31853·6	54·6	31662·6	60·4	31594·4	91·3
−3	31916·3	—	31725·3	23·1	31657·1	54·1
−2	31979·0	79·5	31788·0	86·2	31719·8	19·8
−1	32041·7	40·6	31850·7	49·5	31782·5	81·5
0	32104·4	05·4	31913·4	13·2	31845·2	45·4
+1	32167·1	67·3	31976·1	—	31907·9	—
+2	32229·8	—	32038·8	37·1	31970·6	70·6

Tabelle 5.

Bandenkanten und Linien des Naphthalindampfspektrums. Teil I.

	λ	J	$\frac{1}{\lambda}$	Bezeichnung
	3192·46	32	31323·8	
	3192·25	33	31325·9	$n=0, p-4, q-5$
	3191·34	34	31334·8	
	3190·73	35	31340·8	
	3190·26	36	31345·4	
	3189·68	37	31351·1	
	3189·30	38	31354·8	
	3188·23	39	31365·4	
	3187·69	40	31370·7	$n-1, p-3$
	3187·38	41	31373·7	
	3186·79	42	31379·5	
	3186·26	43	31384·8	
	3185·62	45	31391·1	$n=0, p-4, q-4$
	3185·42	47	31393·0	
	3184·92		31398·0	
K	3184·41	48	31403·2	
	3183·52	20	31411·8	
	3182·60	20	31420·9	
	3181·80	22	31428·8	
	3181·03	26	31436·4	
	3180·53	35	31441·3	
K I	3179·81	50	31448·4	
	3179·09		31455·5	$n=0, p-4, q-3$
	3178·57		31460·7	
	3177·89		31467·4	
K	3177·61	50	31470·2	$n=0, p-3, q-6$
	3177·19	48	31474·4	
	3166·61	20	31480·1	
	3176·30	30	31483·2	
	3175·93	35	31486·8	
	3175·64	45	31489·7	
	3175·33	60	31492·8	
	3174·68	70	31499·2	
	3174·18	72	31504·2	
K II	3173·78	75	31508·2	$n-2, p=0$
	3173·52	70	31510·2	
K	3172·95	80	31516·4	$n=0, p-4, q-2$
	3172·04	10	31525·5	$n-1, p-1, q-4$
	3171·73	10	31528·5	$n-1, p-1, q-4$
	3171·17	12	31534·1	$n=0, p-3, q-5$
	3170·82	12	31537·6	$n-2, p+2, q-6$
	3170·58	13	31540·0	
	3170·30	13	31542·8	
	3169·73	13	31548·4	
	3169·17	13	31553·4	
	3166·84	17	31577·2	$n=0, p-4, q-1$
	3166·25	17	31583·1	
	3165·43	18	31591·3	$n=0, p-3, q-4$
K	3164·95	19	31597·1	$n=0, p+2, q-1$
	3164·59	19	31599·7	$n-2, p+2, q-5$
	3164·19	18	31603·7	
	3163·39	17	31611·7	
	3162·85	18	31617·1	
	3162·57	16	31619·9	
	3161·86	16	31627·0	
	3161·57	16	31629·9	
	3161·18	16	31633·8	
	3160·04		31645·2	
	3159·15	15	31654·1	$n=0, p-3, q-3$
	3158·52		31660·4	
	3157·95		31666·1	
	3157·56	15	31670·0	$n=0, p-2, q-6$
	3157·01	10	31675·5	
	3156·42	12	31681·5	
	3156·11	10	31684·6	
	3155·65	10	31689·2	
	3155·43	10	31691·4	
K	3155·01	10	31695·6	
	3154·78	10	31697·9	
	3154·48	12	31700·9	
	3153·80	15	31707·8	$n-2, p+1$
	3153·04	15	31715·4	$n-1, p-1, q-1$
	3152·61	15	31719·8	$n=0, p-3, q-2$
	3152·28	15	31723·1	$n-2, p+2, q-3$
	3151·64		31729·5	$n-1, p+1, q-6$
	3150·49		31741·1	
	3149·52		31750·9	
	3149·08		31755·3	
	3148·82		31757·9	
	3148·58		31760·4	
	3148·37		31762·5	
	3147·89	18	31767·3	$n=0, p-4, n+2$
	3147·40		31772·3	
K III	3146·63	20	31780·5	$n-1, p-1$
	3146.48	20	31781·5	$n=0, p-3, q-1$
	3146·02	20	31786·2	$n-2, p+2, q-2$
	3144·77	30	31798·8	$n=0, p-2, q-4$
	3144·54	15	31801·2	
	3143·04	14	31816·3	
	3142·49	20	31821·9	
	3142·30	25	31823·8	
	3141·47	33	31832·2	
	3140·66	34	31840·4	$n-1, p-1, q+2$
	3140·17	35	31845·4	$n=0, p-3$
	3139·77	36	31849·5	$n-2, p+2, q-1$
	3139·26	37	31854·6	$n-1, p+2, q-4$
	3138·64	38	31860·9	$n=0, p-2, q-3$
	3138·13	39	31866·1	
	3137·54	40	31872·1	
K IV	3137·02	35	31877·4	
	3136·59	12	31881·8	
	3133·76	13	31910·6	

Tabelle 5 (Fortsetzung).

	λ	J	1/λ	Bezeichnung
	3133·50	15	31913·2	$n-2, p+2, q-6$
	3132·88	17	31919·5	
	3132·57	19	31922·7	
	3132·39	20	31924·5	
	3132·15	21	31927·0	
	3132·01	22	31928·4	
	3131·86	23	31929·9	$n-1, p+2, q-6$
	3131·48	24	31933·8	
	3131·19	26	31936·7	$n=0, p-1, q-5$
	3130·78	27	31940·9	
	3130·42	28	31944·6	$n+1, p-3, q-6$
	3130·26	29	31946·2	
K V	3130·02	30	31948·7	
	3129·83		31950·6	
K	3129·61	35	31952·9	$n=0, p=0, q-8$
	3129·42	30	31954·8	
	3129·07	30	31958·7	
K	3128·80	35	31961·1	
	3128·61	35	31963·1	
	3128·49	40	31964·3	
	3127·87	37	31970·6	$n=0, p-3, q+2$
	3127·57	37	31973·7	
	3127·00	35	31979·5	$n-1,\ p=0$
	3126·38	30	31985·9	$n=0, p-2, q-1$
	3126·16	30	31988·1	
	3125·94	30	31990·2	
	3125·80	30	31991·8	
	3125·58	30	31994·1	$n-1, p+2, q-5$
	3124·82	33	32001·8	$n=0, p-1, q-4$
	3124·55	37	32004·6	
	3124·29	39	32007·2	$n+1, p-3, q-5$
	3123·94	45	32010·9	
	3123·62	52	32014·1	
	3123·20	55	32018·4	
K VI	3122·86	55	32021·9	
	3122·64	15	32024·2	
	3122·35	15	32027·2	
	3122·07	16	32030·0	
	3121·80	16	32032·8	
	3121·38	16	32037·1	$n-2, p+2, q+2$
	3121·04	18	32040·6	$n-1, p+1, q-2$
	3119·77	20	32053·6	$n-1, p+2, q-4$
K	3118·93	35	32062·3	
	3118·65	35	32065·2	$n=0, p-1, q-3$
	3118·16	33	32070·2	$n+1, p-3, q-4$
	3117·68	20	32075·1	
	3117·45	21	32077·5	
	3117·25	22	32079·6	$n=0, p=0, q-6$
	3116·84	23	32083·8	
	3116·60	24	32086·2	
	3116·38	28	32088·5	
	3116·04	32	32092·0	
	3115·82	35	32094·3	

	λ	J	1/λ	Bezeichnung
K	3114·74	43	32105·4	$n-1,\ p+1$
	3113·24	41	32120·9	$n-2,\ p+3$
	3112·69	47	32126·6	$n=0, p-1, q-3$
	3112·36	48	32130·0	$n+1, p-3, q-3$
	3111·82	35	32135·5	$n-1, p+3, q-6$
K	3111·27	48	32141·2	$n=0, p=0, q-5$
	3110·74	35	32146·7	$n+1, p-2, q-6$
	3110·34	40	32150·8	
K	3109·50	52	32159·5	
	3108·75	48	32167·3	$n-1, p+2, q+1$
	3107·01	55	32185·3	$n-1, p+2, q-2$
	3106·60	58	32189·5	$n=0, p-1, q-1$
K	3106·24	58	32193·3	$n+1, p-3, q-2$
	3105·34	13	32202·6	$n=0, p=0, q-4$
	3104·84	15	32207·8	$n+1, p-2, q-5$
	3104·23	18	32214·1	$n+2, p-4, q-6$
	3103·71	20	32219·5	
	3103·07	23	32226·2	
	3102·32	25	32233·9	
	3101·87	30	32238·6	
K	3100·35	45	32254·4	$n=0,\ p-1$
	3100·12	38	32256·8	$n+1, p-3, q-1$
	3099·62	45	32262·0	
K	3099·32	50	32265·1	$n=0, p=0, q-3$
	3098·71	30	32271·5	$n+1, p-2, q-4$
	3098·40	35	32274·7	
	3098·00	40	32278·9	$n+2, p-4, q-5$
	3097·71	45	32281·9	
	3097·48	50	32284·3	
K	3096·93	55	32290·0	
	3096·55	40	32294·0	
	3096·23	43	32297·4	
	3095·92	48	32300·6	
K	3095·30	50	32307·1	$n-1,\ p+2$
	3095·05	40	32309·6	
	3094·77	44	32312·6	
	3094·44	48	32316·0	$n=0, p-1, q+1$
	3094·21	53	32318·4	$\{n-2,\ p+4\}$ $\{n+1,\ p-3\}$
	3093·78	58	32322·9	$n-1, p+3, q-3$
	3093·42	63	32326·7	
	3093·10	68	32330·0	$n=0, p=0, q-2$
	3092·37	73	32337·7	$n+1, p-2, q-2$
	3091·66	77	32345·1	$n-1, p+4, q-6$
	3090·99	80	32352·1	$n+1, p-1, q-6$
K	3090·68	80	32355·3	$n=0, p+1, q-5$
	3090·20	80	32360·4	
K	3089·45	60	32368·2	$n-1, p+2, q+1$
	3088·78	64	32375·1	$n=0, p-1, q+2$
	3088·29	68	32380·4	
	3088·14	75	32382·0	$n+1, p-3, q+1$
	3087·84	80	32385·1	$n-1, p+3, q-2$
	3087·58	85	32387·8	

Tabelle 5 (Fortsetzung).

	λ	J	$\frac{1}{\lambda}$	Bezeichnung
K VII	3087·10	90	32392·9	$n=0, p=0, q-1$
	3086·60	80	32398·1	$n+1, p-2, q-2$
	3086·26	75	32401·7	$n-1, p+4, q-5$
	3085·93	70	32405·1	
	3085·48	70	32409·9	$n=0, p+1, q-4$
	3085·40	62	32410·7	
	3085·06	65	32414·2	$n+1, p-1, q-5$
	3084·95	70	32415·4	
	3084·79	73	32417·1	
	3084·36	77	32421·6	
	3084·15	82	32423·9	
	3083·73	85	32428·2	
	3083·11	90	32434·8	$n-1, p+2, q+2$
	3082·80	91	32438·0	
	3082·28	93	32443·5	$n+1, p-3, q+2$
	3081·86	95	32447·9	$n-1, p+3, q-1$
	3081·44	98	32452·4	
K VIII	3081·15	100	32455·4	$n=0, p=0$
	3080·78	60	32459·3	$n+1, p-2, q-1$
K	3080·34	55	32464·0	$n-1, p+4, q-4$ $n+2, p-4, q-2$
	3077·79		32490·4	
	3076·99		32499·3	
	3076·72		32502·2	
	3076·36		32506·0	
	3076·02	40	32509·5	$n-1, p+3$
	3075·51	38	32514·9	
	3075·18	40	32518·4	$n=0, p=0, q+1$
K IX	3074·77	35	32522·8	$n+1, p-2, q=0$
	3074·09	10	32530·0	$n+1, p-2$
	3073·79	10	32533·1	$n=0, p+1, q-2$
	3073·39	10	32537·4	$n+1, p-1, q-3$
	3073·07	10	32540·8	$n+1, p=0, q-6$
	3072·45	10	32547·3	
	3072·10	10	32551·0	
	3071·71	10	32555·1	$n+1, p+1, q-6$
	3070·67	13	32566·2	
	3070·34	18	32569·7	
	3069·58	23	32577·7	
	3069·14	30	32582·4	$n=0, p=0, q+2$
	3068·83	33	32585·7	$n+1, p-2, q+1$
	3068·49	36	32589·3	$n+2, p-4$
	3068·12	38	32593·2	
K	3067·89	40	32595·7	$n=0, p+1, q+1$
	3067·27	25	30602·3	$n+1, p-1, q-2$
	3066·94	25	32605·8	$n+1, p=0, q-5$
	3066·54	25	32610·0	
	3065·89	20	32617·0	
	3065·57	20	32620·4	$n+1, p+1, q-5$
	3065·10	20	32625·4	
	3064·76	30	32629·0	
	3064·42	30	32632·6	
K	3063·93	40	32637·8	$n-1, p+3, q+2$
	3063·63	22	32641·0	
	3063·06	24	32647·1	$n+1, p-2, q+2$
	3062·73	25	32650·6	$n-1, p+4, q-2$
	3062·32	30	32655·0	$n+2, p-4, q+1$
	3061·87	25	32659·8	$n=0, p+1$
	3061·48	25	32663·8	$n+1, p-1, q-1$
	3061·07	25	32668·3	
K	3060·61	25	32673·2	
	3059·61	10	32683·9	
	3059·31	13	32687·1	
	3058·98	17	32690·6	
	3058·66	22	32694·2	
	3058·22	25	32698·8	
	3058·07	30	32700·8	
	3057·67	30	32704·6	
	3057·16	30	32710·1	
	3056·68	40	32715·2	$n-1, p+4$
	3056·45	45	32717·7	
	3056·33	45	32719·0	
K	3055·95	50	32723·0	$n=0, p+1, q+1$
K	3055·66	40	32726·2	$n+1, p-1$
	3055·45	15	32728·4	
	3055·16	15	32731·5	$n+1, p=0, q-3$
	3054·92	14	32734·1	
	3054·66	14	32736·9	
	3054·46	13	32739·0	
	3051·55	12	32770·2	
	3048·59		32802·1	
	3048·35	13	32804·6	$n+1, p=0, q-2$
	3047·71	15	32811·5	
	3047·09	25	32818·2	$n+2, p-1, q-6$
	3046·46	30	32825·0	
	3045·78	40	32832·3	
	3045·42	50	32836·2	
	3045·10	55	32839·6	$n-1, p+4, q+2$
K	3043·34	60	32858·6	$n=0, p+2$
	3042·27	45	32870·2	$n+1, p=0, q-1$
	3041·80	45	32875·3	$n+2, p-1, q-5$
	3041·31	45	32880·8	
	3040·57	45	32888·6	
K	3040·24	45	32892·1	
	3039·55	60	32899·6	
	3039·27	65	32902·0	
K	3038·84	79	32907·3	$n+1, p+1, q-2$
	3038·62	81	32909·7	
	3038·31	83	32913·0	
	3037·02	80	32927·0	
K XI	3036·79	85	32929·8	$n+1, p=0$
	3036·51	55	32932·5	
	3036·24	52	32935·5	
	3035·10	18	32947·8	
	3034·71	20	32952·1	

Tabelle 5 (Fortsetzung).

	λ	J	$\frac{1}{\lambda}$	Bezeichnung		λ	J	$\frac{1}{\lambda}$	Bezeichnung
	3032·49	27	32976·2			2988·51		33461·5	$n+1, p+2, q+2$
	3032·19	35	32979·5			2987·93		33468·0	
	3031·78	40	32983·9			2984·22	60	33509·6	
K	3031·47	45	32987·3			2983·91	63	33513·1	
K	3028·66	52	33017·9			2983·61	66	33516·5	
	3025·69	55	33050·3			2983·17	70	33521·4	
K	3025·23	65	33055·3	$n+1, p=0, q+2$		2974·58		33618·4	
	3023·23	68	33077·2	$n+2, p-2, q-2$	*K* XIV	2972·76	85	33638·8	
	3022·87	70	33081·2			2972·49	60	33641·8	
	3022·16	70	33088·9			2966·69	55	33707·6	
	3017·95	70	33035·1	$n+1, p+1$		2966·46	50	33710·1	
	3017·04	70	33045·1		*K*	2961·80	75	33763·3	
	3016·74	73	33048·4	$n+1, p+2, q-3$		2954·64	50	33845·1	
	3016·58	75	33150·1			2954·27	50	33849·3	
	3016·36	73	33152·5			2952·40	60	33869·6	
K XII	3016·09	70	33155·5		*K*	2949·28	55	33906·6	
K	3015·78	60	33158·9			2948·71	35	33913·1	
	3015·60	25	33160·9			2947·03	33	33932·6	
	3015·25	27	33164·8			2946·75	33	33935·7	
	3013·48	28	33184·2		*K*	2946·20	80	33942·0	
	3013·19	28	33187·4			2945·70	50	33947·8	
	3012·39	28	33196·3	$n+1, p+1, q+1$		2945·20	55	33953·6	
	3011·96	33	33201·0	$n+2, p-1$		2944·98	60	33956·1	
	3011·45	36	33206·6			2944·62	65	33960·2	
	3010·71	36	33214·8	$n+1, p+2, q-2$		2944·15	70	33965·7	
	3010·26	37	33218·8			2943·62	75	33971·8	
	3005·03	37	33277·5	$n+1, p+2, q-1$		2943·18	75	33976·9	
	3001·92	41	33312·0		*K*	2942·71	80	33982·3	
	3001·35	42	33318·3			2940·08	65	34013·4	$n+2, p+3$
	3000·97	43	33322·6			2939·80	75	34015·9	
	3000·53	44	33327·5	$n+2, p-1, q+2$	*K*	2939·15	85	34023·4	
K	2999·41	45	33339·9	$n+1, p+2$	*K*	2937·55	80	34042·0	
	2998·58	35	33349·1		*K* XV	2936·28	100	34056·7	
	2998·21	37	33353·3			2936·10	90	34058·8	
	2997·96	39	33356·0			2935·58		34064·8	
	2997·62	41	33359·8			2929·44	50	34136·2	
	2996·74	43	33369·6			2913·47	52	34323·3	
	2996·50	45	33372·3			2912·55		34334·2	
	2996·00	48	33377·8			2911·63		34345·0	
	2995·28	49	33385·8		*K* XVI	2910·71		34355·9	
K	2994·94	50	33389·6			2909·79		34366·7	
	2994·26		33397·2			2908·87		34377·6	
K	2994·07	50	33399·4	$n+1, p+2, q+1$		2907·95		34388·5	
	2993·68	45	33403·7	$n+2, p=0$		2904·11		34434·0	
	2993·14	40	33409·7			2903·64		34439·5	
	2992·90	45	33412·4			2894·11		34552·9	
	2992·62	70	33415·6			2880·99		34710·8	
	2992·22	70	33420·0			2865·93		34892·7	
	2990·83	65	33435·5			2854·28		35003·5	
	2990·49	63	33439·3			2850·71		35079·0	
K XIII	2990·27	85	33441·8		*K* XVII	2849·03		35099·7	
	2989·94	70	33445·5		*K* XVIII	2823·73		35414·2	
K	2989·13	75	33454·6			2818·37		35481·5	

Einige starke Banden können mittels der oben genannten Formel nicht ausgedrückt werden, z. B. Bande XV, die sehr intensiv ist und aus einer Reihe von fünf Kanten mit stets dem gleichen Intervall $\triangle \frac{1}{\lambda} = 40\,\mathrm{cm}^{-1}$ besteht. Banden XVI, XVII und XVIII sind ebenfalls Ausnahmen, die sich nicht in dieses Schema einfügen lassen.

In Tabelle 5 und 6 sind alle die gemessenen Linien und Bandenkanten des Naphthalins angegeben; die Intensitäten sind nach der Schwärzung der Platte und dem Dampfdruck, bei dem sie auftreten, schätzungsweise gegeben. K = deutliche Bandenkante.

Tabelle 6. Naphthalindampfbanden. Teil II.
m = Bandenmaxima. g = Bandengrenze.

λ	$\frac{1}{\lambda}$			λ	$\frac{1}{\lambda}$		
2801·15	35699·6	m		2679·73	37317·2	m	
2793·92	35792·0	m		2671·90	37436·2	m	
2783·72	35923·2	m	3	2661·82	37568·3	g	
2778·36	35992·5	m		2653·42	37687·2	m	5 a
2777·34	36005·7	m		2644·06	37820·6	m	
				2637·74	37911·2	m	
2751·88	36338·3	m		2636·13	37934·4	g	
2747·59	36395·5	m					
2746·24	36413·4	m					
2741·77	36472·8	m	4	2613·38	38264·6	m	6
2740·07	36495·4	m		2609·87	38316·1	m	
2739·18	36507·3	m					
				2593·92	38551·7	g	
2731·34	36612·2	m		2591·60	38586·2	m	7
2718·35	36787·0	m		2575·05	38834·2	m	
2710·95	36887·4	g		2568·49	38933·4	g	
2709·06	36913·0	m	5				
2705·03	36968·2	g		2541·47	39193·1	g	
2695·67	37096·5	m		2527·07	39571·5	m	8
2687·78	37205·4	m		2485·24	40237·6	g	

Feinstruktur des Spektrums des Naphthalindampfes.

Die Banden I, II, V, VIII, XI und XII zeigen alle gleiche Feinstruktur. Man kann zuerst versuchen, die Linien nach den oben gegebenen Parabelformeln in drei Reihen zu zerlegen:

$$P(m) = c_1 - 2\,mc_1 + m^2 c_2 \qquad m \rightarrow m - 1$$
$$R(m) = c_1 + 2\,mc_1 + m^2 c_2 \qquad m \rightarrow m + 1$$
$$Q(m) = m^2 c_2,$$

wo $c_0 = \frac{h}{8\,\pi^2 \cdot cJ_0}$, $c_1 = \frac{h}{8 \cdot \pi^2 \cdot cJ_1}$, $c_2 = c_1 - c_0$; c = Licht-

geschwindigkeit $3 \cdot 10^{10}$ cm/sec, $h = 6{\cdot}55 \cdot 10^{-27}$ Erg/sec. Es gelingt, die Linien in solche Reihen einzuordnen, und zwar indem man für c_0 und c_1 die Werte 8 und 5, also $c_2 = -3$ einführt.

In Fig. 4 geben wir die Zerlegung nach den drei Parabeln und darunter das berechnete und das gemessene Spektrum der Bande VIII. Die Intensitäten sind durch die Strichhöhe schätzungsweise wiedergegeben.

In Tabelle 7 sind die beobachteten und theoretischen Werte für die Feinstruktur der obengenannten Banden wiedergegeben. Es ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung.

Die theoretische Formel der Zerlegung der Linien nach Parabeln gilt nur für ein Molekül, das als ein symmetrischer Kreisel aufgefasst

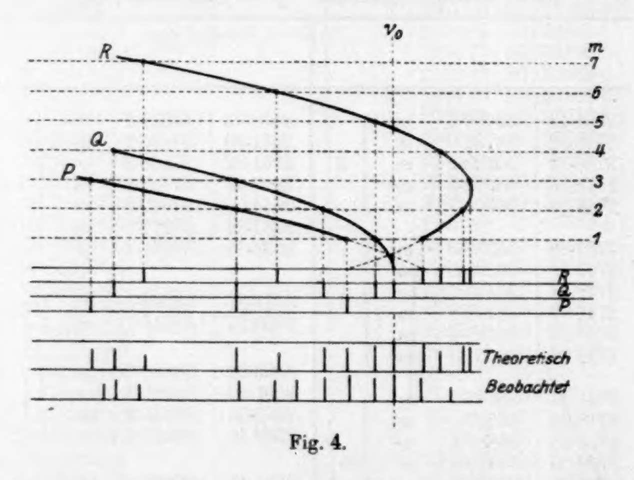


Fig. 4.

werden könnte. Im Falle des Naphthalins kann man das nicht behaupten, so dass die Zerlegung nach Parabeln in diesem Fall nicht theoretisch gefordert wird. Da man eine solche in erster Annäherung bekommt, so folgt daraus noch gar nicht, dass die Koeffizienten c_0 und c_1 mit den Trägheitsmomenten der Molekel durch die obigen Formeln gebunden sind.

Wenn man aus den Formeln und den Werten von c_0 und c_1 die Werte von J_0 und J_1 berechnet, so bekommt man:

$$J_0 = \frac{h}{8\,\pi^2 c \cdot 8} = \frac{6{\cdot}55 \cdot 10^{-27}}{8 \cdot \pi^2 \cdot 3{\cdot}10^{10} \cdot 8} = 3{\cdot}45 \cdot 10^{-40}\ \text{g/cm}^2,$$

$$J_1 = \frac{h}{8 \cdot \pi^2 \cdot c \cdot 5} = 5{\cdot}5 \cdot 10^{-40}\ \text{g/cm}^2.$$

Tabelle 7.

Beob.	Ber.		Beob.	Ber.	
Bande II			**Bande I**		
31525·5	23·7	*R* (3)	31467·4	67·5	*R* (2)
31516·4	15·7	*R* (1)	31460·7	60·5	*R* (1)
31510·7	10·7	*Q* (0)	31455·5	55·5	*Q* (0)
31508·2	07·7	*Q* (1)	—	52·5	*Q* (1)
31504·2	02·7	*P* (1)	31448·4	47·5	*P* (1)
31499·2	98·7	*Q* (2)	31441·3	43·5	*Q* (2)
31494·4	—	—	31436·4	35·5	*R* (6)
31489·7	90·7	*R* (6)	31428·8	28·5	*P* (2)
31483·2	83·7	*P* (2)	31420·9	—	—
31467·4	67·7	*R* (7)	31411·8	12·5	*R* (7)
			—	07·5	*Q* (4)
			31403·2	03·5	*P* (3) *R* (8)
			31393·0	—	—
			31379·5	—	—
			31365·4	65·5	*R* (9)
			31354·8	—	—
			31345·4	45·5	*R* (10)
			31334·8	35·5	*P* (5)
			31323·8	23·5	*R* (11)
Bande VIII			**Bande XII**		
32464·0	63·4	*R* (4)	33172·3	68·5	*R* (3)
32459·3	60·4	*R* (1)	33164·8	63·5	*R* (4)
32455·4	55·4	*Q* (0)	33158·9	60·5	*R* (1)
32452·4	52·4	*Q* (1)	33155·5	55·5	*Q* (0)
32447·9	47·4	*P* (1)	33152·5	52·5	*Q* (1)
32443·5	43·4	*Q* (2)	33148·4	47·5	*P* (1)
32438·0	—	—	33145·1	43·5	*Q* (2)
32434·8	35·4	*R* (6)	33135·1	35·5	*R* (6)
32428·2	28·4	*P* (2)			
32423·9	—	—			
32410·7	12·4	*R* (7)			
32405·1	07·4	*Q* (4)			
32401·7	03·4	*P* (3)			
32380·4	80·4	*Q* (5)			
32368·2	65·4	*R* (9)			
32345·1	45·4	*R* (10)			
32337·7	35·4	*P* (5)			
Bande VI			**Bande V**		
32030·0	29·9	*R* (4)	31964·3	66·8	*R* (2)
32027·2	26·9	*R* (1)	31963·1	62·8	*R* (4)
32021·9	21·9	*Q* (0)	31958·7	59·8	*R* (1)
32018·4	18·9	*Q* (1)	31954·8	54·8	*Q* (0)
32014·1	13·9	*P* (1)	31952·9	51·8	*Q* (1)
32010·9	09·9	*Q* (2)	31946·2	46·8	*P* (1)
32001·8	01·9	*R* (6)	31940·9	42·8	*Q* (2)
31994·1	94·9	*R* (2)	31933·8	34·8	*R* (6)
31979·5	78·9	*R* (7)	31928·4	27·8	*P* (2)
31973·7	73·9	*Q* (4)	31919·5	—	—
31970·6	69·9	*P* (3)	31910·6	11·8	*R* (7)

Es würde dies bedeuten, dass das Trägheitsmoment der angeregten Molekel grösser als dasjenige der normalen ist.

Um die Tatsache zu erklären, warum der absolute Wert von J_0 so klein ist, er ist etwa 4 mal kleiner als das Trägheitsmoment des Stickstoffes (14 · 10^{-40} g/cm²), kann angenommen werden, dass nicht alle Linien erhalten wurden, dass nur gewisse Gruppen, die periodisch auftreten, erscheinen, so dass die Unterschiede zwischen diesen Gruppen von Linien, Sprüngen der Rotationsenergie der Moleküle um mehrere Quanten entsprechen; daraus kann der Schluss gezogen werden, dass das eigentliche Trägheitsmoment ein Vielfaches des vorigen sein müsse; genau wie viel mal ist gegenwärtig noch unmöglich vorauszusagen.

Bei der Besprechung des ultraroten Spektrums haben wir aus der Verdoppelung der Banden einen ungefähren Wert für das Trägheitsmoment ausgerechnet, er ist gleich 96·10^{-40} g/cm². Er entspricht der Grössenordnung nach dem normalen Wert, darüber wird weiter unten nochmals gesprochen.

Ultrarote Absorption des Naphthalins.

Die Struktur des Bandenspektrums in Teil I hat gezeigt, dass drei Hauptfrequenzen in den Naphthalinmolekülen auftreten, und zwar $\alpha = 474{\cdot}4$, $\beta = 203{\cdot}4$ und $\gamma = 62{\cdot}7$. Diese Frequenzen entsprechen den Schwingungen der Atome oder Atomgruppen in den Molekülen.

Tabelle 8.

n	p	$\frac{1}{\lambda}$ cm^{-1} Kalk.	μ Kalk.	μ Beob.	$\frac{1}{\lambda}$ cm^{-1} Beob.
6	1	3047	3·28	3·25	3078
3	5	2437	4·11	4·11	2433
5	0	2370	4·22	4·22	2370
2	5	1963	5·10	5·15	1942
4	0	1896	5·27	5·27	1898
3	2	1828	5·47	5·5	1820
2	4	1760	5·68	5·80	1724
2	3	1557	6·42	6·31	1585
3	0	1422	7·03	7·19	1391
—	—	—	—	6·75	1481
1	4	1206	8·28	8·18	1222
—	—	—	—	7·84	1275
2	1	1151	8·69	8·78	1139
1	3	1003	9·97	9·81	1019

[1]) Physical Review **9**, 547 (1917).

Sie müssten also auch im reinen Schwingungsspektrum, d. h. im ultraroten Spektrum, auftreten. Stang[1]) hat Naphthalin und einige seiner Monoderivate in CS_2- und CCl_4-Lösungen im Ultrarot untersucht.

Wir finden nun, dass man alle Banden, die von Stang gemessen worden sind, mit Ausnahme einer einzigen, durch die einfache Formel

$$\frac{1}{\lambda} = n \cdot 474 + p \cdot 203$$

mit grosser Genauigkeit ausdrücken kann. Dabei sind n und p ganze Zahlen, die für n von 1 bis 6 und p von 0 bis 5 gehen. Die Tabelle 8 gibt die Werte von n und p und die berechneten und gefundenen Werte in λ und $\frac{1}{\lambda}$ an.

Die Anregungsstufen der Naphthalinmolekel.

Wir haben in Naphthalin fünf Absorptionsgebiete gefunden. Nach der schon angegebenen Theorie entspricht jedes von diesen Gebieten einer Anregungsstufe der Naphthalinmoleküle, die jeweils dadurch verursacht wird, dass die Moleküle eine gewisse Elektronenenergie E^x aufnimmt. Die verschiedenen Absorptionsgebiete sind in Fig. 5 abgebildet (Tabelle 9).

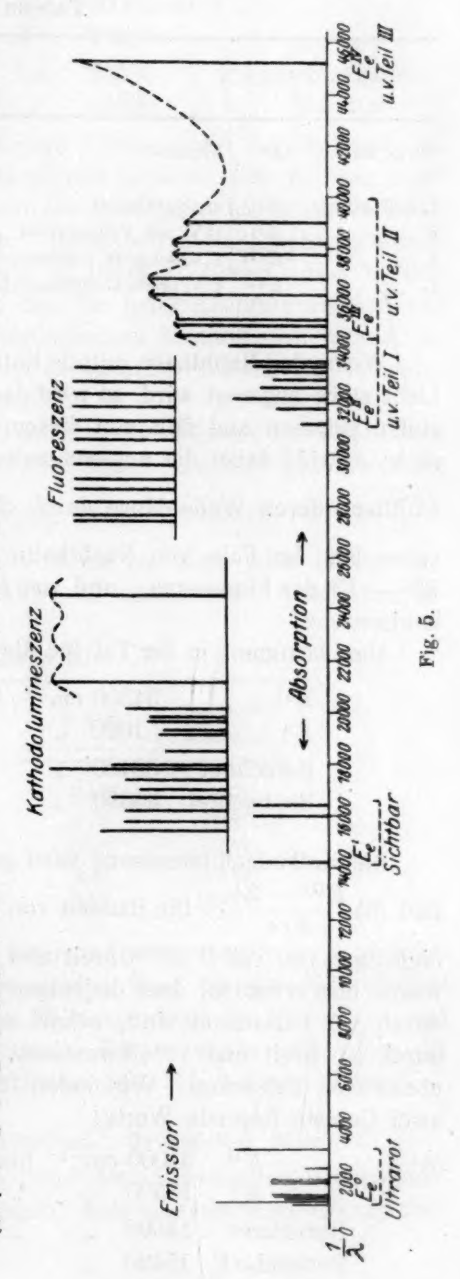


Fig. 5.

Tabelle 9.

			$\frac{1}{\lambda}$ cm^{-1}	Physikalischer Zustand
Norm. Mol.	E^0	Ultrarot	1020—3080	in CS_2- und CCl_4-Lösung
1. Elek.-Anreg.	E^I	im Sichtbaren	14000—16500	geschmolzen
2. „ „	E^{II}	U.V. mit Feinstruktur	31000—34500	in Dampf- und Hexanlösung
3. „ „	E^{III}	U.V. schmale kontinuierl. Banden	34500—40000	
4. „ „	E^{IV}	U.V. breite kontinuierliche Banden	45500	

Wenn das Naphthalin mittels Kathodenstrahlen oder ultraviolettem Licht stark angeregt wird, so wird das Molekül auf eine dieser Energiestufen gehoben und fällt von diesem Zustand auf eine niedrigere zurück; es wird dabei die angesammelte Energie in Form von Strahlung emittiert, deren Wellenlänge durch die Beziehung $\frac{1}{\lambda} = \frac{E_1 - E_0}{h \cdot c}$ gegeben ist. Im Falle von Naphthalin entsprechen die Übergänge von $E^{II} - E^0$ der Fluoreszenz, und von E^{II} und E^{III} auf E^I der Kathodolumineszenz.

Man bekommt in der Tat für die Grenzen des Fluoreszenzgebietes

E^{II} . . .	34500 cm^{-1}	bis	E^{II}	31000 cm^{-1}
E^0 . . .	1020 „	„	E^0	3080 „
Berechnet .	33480 „	„		27920 „
Beobachtet	33330 „	„		27370 „

Die Kathodenlumineszenz wird gegeben durch $\frac{1}{\lambda} =$ (A) $\frac{E^{II} - E^I}{h \cdot c}$ und (B) $\frac{E^{III} - E^I}{h \cdot c}$. Die Banden von Teil I (E^{II}) sind scharf, während diejenigen von Teil II (E^{III}) breit und verschwommen erscheinen. Man würde also erwarten, dass diejenigen Kathodenlumineszenzbanden, die durch (A) bezeichnet sind, scharf sein sollten, und diejenigen, die durch (B) breit und verschwommen. Dies entspricht auch den beobachteten Tatsachen. Wir finden für die äussersten Grenzen dieser zwei Gebiete folgende Werte:

(A)	E^{II}	31000 cm^{-1}	bis	34500 cm^{-1}	
	E^I	16500 „	„	14000 „	
	Berechnet	14500 „	„	20500 „	Scharfe Banden
	Beobachtet	15420 „	„	21140 „	

(B)	E^{III}	34500 cm^{-1}	E^{III}	40000 cm^{-1}			
	E^{I}	14000 „	E^{I}	16500 „			
Berechnet		20500 „	bis	23500 „		Verschwommene	
Beobachtet		21140 „	„	24500 „		Banden	

Man sollte eigentlich aus diesen Formeln die Bandenlagen des emittierten Lichtes ganz genau berechnen können. Das ist aber nicht gut möglich, solange nicht zuvor die Naphthalinabsorption in ihren verschiedenen Gebieten in ein und demselben physikalischen Zustand untersucht worden ist. Wenn wir in Betracht ziehen, dass in den oben erwähnten Untersuchungen fast für jedes Absorptionsgebiet das Naphthalin in einem anderen physikalischen Zustand sich befand, so stimmen die beobachteten mit den berechneten Werten der verschiedenen Emissionsgebiete gut überein.

Die Grenzen der vier Elektronenanregungszustände von Naphthalin finden sich bei ganz bestimmten Wellenlängen. Daraus ergeben sich die entsprechenden Resonanzspannungen, man hat nämlich Volt $= \frac{12345}{\lambda}$. Man kann diese Spannungen in Volt als ein Mass jener Elektronengeschwindigkeiten betrachten, welche die unelastischen Stösse hervorrufen (Tabelle 10).

Tabelle 10.

	λ in Å	ν Volt	$\frac{\text{Kalorien}}{\text{Grammol}}$
$E_e{}^0$	98100	0·126	2805
$E_e{}^{I}$	7140	1·73	39900
$E_e{}^{II}$	3225	3·83	87700
$E_e{}^{III}$	2900	4·25	98000
$E_e{}^{IV}$	2210	5·58	129000

Boucher[1]) findet für die Ionisierungsspannung von Naphthalin etwa 10 Volt. Sie ist ein unmittelbares Mass für die Abtrennungsarbeit eines Elektrons aus seinem Normalzustand ins Unendliche und entspricht 230000 Kalorien/Grammol. Daraus ergibt sich, dass die Grenze des kontinuierlichen Spektrums bei 1235 Å liegen sollte.

Prädissoziation des Naphthalins. Grösse der Molekel.

Wir haben schon früher an Hand des ultravioletten Absorptionsspektrums von Naphthalin festgestellt, dass eine deutliche Grenze zwi-

[1]) Physical Review **19**, 189 (1922).

schen Teil I und Teil II besteht. Teil I ist aus scharfen, Teil II aus breiten, kontinuierlichen Banden zusammengesetzt. Dieser Übergang entspricht dem Aktivierungszustand E^{II}. Man erhält den Eindruck, als sei durch Aufnahme dieser Menge von Elektronenenergie im Molekelinnern eine Veränderung hervorgerufen worden.

In einer Arbeit mit V. Henri[1]) haben wir der Hypothese Ausdruck verliehen, dass die scharfen Banden nur durch stabile Molekel verursacht sind, während in Teil II das Molekül irgendwie labil geworden ist. Es ist möglich, dass diejenigen Elektronenbahnen, welche die Atome in der Molekel zusammenhalten, eine derartige Änderung erleiden, dass der ganze Bau sich im Innern ebenfalls ändern muss, um in einen Gleichgewichtszustand zu kommen. Die Gleichgewichtslage wechselt fortwährend, d. h. die Moleküle sind weniger stabil geworden, als vor ihrer Aktivierung. Deshalb sind auch die Rotationsbewegungen nicht mehr gequantelt, und man bekommt kontinuierliche Banden. Die Molekel ist nach V. Henri in den Prädissoziationszustand übergeführt. Diesem Zustand entspricht eine Erhöhung der inneren Energie um 98000 cal. pro Grammolekel.

Diese Änderung im Spektrum kommt bei vielen anderen Substanzen vor, z. B. Schwefel, Chlor, Brom, Jod, Glyoxal, Diacetyl, Pyrrol und endlich auch bei Benzol und Naphthalinderivaten[2]).

Bei α-Naphthol findet man im ultraroten Spektrum Verdoppelungen von Banden, woraus sich das Trägheitsmoment berechnen lässt. Der so erhaltene Wert ist in α-Naphthol gleich $94{\cdot}8 \cdot 10^{-40}$ g/cm². Es wird also wahrscheinlich für Naphthalin einen Wert von derselben Grössenordnung geben. Diese Werte des Trägheitsmomentes geben uns eine Möglichkeit, die Grössenordnung der Entfernung der Atome voneinander im Molekelinnern kennen zu lernen, wenn man ein gewisses Modell auswählt.

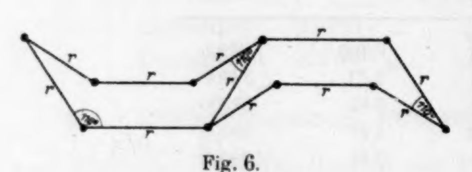


Fig. 6.

Nach dem Modell von Bragg (Fig. 6) müsste eine solche Molekel drei Trägheitsmomente besitzen, die folgende Werte haben:

$$J_1 = 5{\cdot}3\ m \cdot r^2, \quad J_2 = 12{\cdot}8\ m \cdot r^2, \quad J_3 = 17{\cdot}1\ m \cdot r^2\ {}^{3)},$$

wo m die Masse und r den Abstand der Atome bedeuten.

[1]) Proc. Roy. Soc. **105**, 662 (1924).

[2]) V. Henri, Structure des molécules, S. 81, 1925.

[3]) Wir verdanken hier Herrn Prof. Schrödinger die auf unsere Bitte angestellten Berechnungen.

Wenn wir annehmen, dass die Moleküle um eine dieser Achsen rotieren, so erhält man folgende Werte von r für die drei Möglichkeiten:

$$r_1 = 0{\cdot}955 \cdot 10^{-8}\text{ cm}, \quad r_2 = 0{\cdot}615 \cdot 10^{-8}\text{ cm}, \quad r_3 = 0{\cdot}533 \cdot 10^{-8}\text{ cm}.$$

Nach Bragg sind die Entfernungen zweier Kohlenstoffatome in einer Molekel von Benzol oder Naphthalin dieselben, wie im Diamant ($C - C = 1{\cdot}54$ Å). Wir finden dagegen, dass die Kohlenstoffatome in der Naphthalinmolekel näher beieinander sind, als in dem Kristall.

Diese Tatsache findet sich in einer Anzahl von anderen Fällen wieder (z. B. Halogensalze, HCl, HBr usw.).

Man gelangt auf Grund dieser Überlegungen zu der Vorstellung, dass in einem Molekül die äusseren Valenzelektronen eine Art Atmosphäre bilden und sich um die verschiedenen Atomkerne bewegen. Dabei ist die Entfernung der Atomkerne voneinander kleiner als der Durchmesser der äusseren Elektronenbahnen. (Nach der Bohrschen Theorie beträgt dieser Durchmesser für Kohlenstoff 1·32 Å.)

Untersuchung über die α- und β-Methylnaphthaline.

Reinigung.

Beide Methylnaphthaline wurden von Kahlbaum bezogen. Das gelbe Öl der α-Verbindung wurde vorerst zweimal im Vakuum destilliert, das so erhaltene Produkt hatte nur noch einen Stich ins Gelbliche. Es wurde in ungefähr derselben Menge Hexan gelöst und dann in einem Äther-Kohlensäurebad bis auf — 80° C abgekühlt. Es kristallisierten schöne weisse Rosetten aus. Die Mutterlauge wurde verworfen und die Kristalle nochmals in optisch reinem Hexan gelöst und auskristallisiert. Die so erhaltene Substanz war ganz farblos und wurde für die Messung gebraucht.

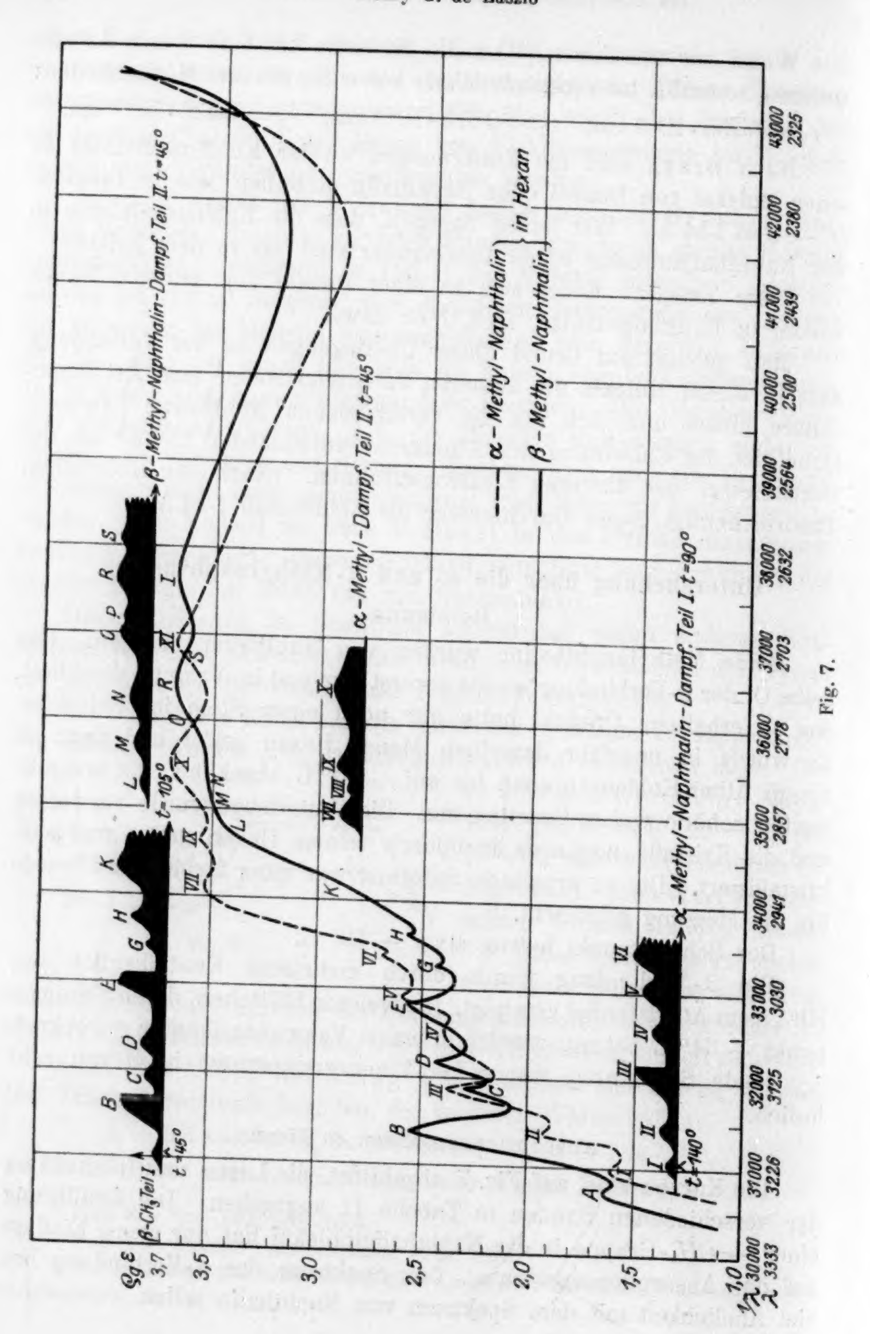
Der Schmelzpunkt betrug etwa — 19° C.

Die β-Verbindung wurde durch mehrfache Kristallisation aus 80%igem Äthylalkohol gereinigt. Die weissen Blättchen, deren Schmelzpunkt + 34° C betrug, wurden in einem Vakuumexsikkator getrocknet.

Beide Substanzen waren bei Zimmertemperatur in Hexan sehr löslich.

Absorptionsspektren in Hexan.

Die Kurven sind auf Fig. 7 abgebildet, die Lagen und Intensitäten der verschiedenen Banden in Tabelle 11 angegeben. Die Einführung einer — CH_3-Gruppe in das Naphthalinmolekül hat nur wenig Einfluss auf das Absorptionsspektrum. Das Spektrum der β-Verbindung hat viel Ähnlichkeit mit dem Spektrum von Naphthalin selbst.



β-Methyl-Naphthalin-Dampf. Teil II. t=45°
α-Methyl-Naphthalin-Dampf. Teil II. t=45°
α-Methyl-Naphthalin-Dampf. Teil I. t=90°
β-CH3 Teil I
t=45°
t=105°
t=140°
α-Methyl-Naphthalin
β-Methyl-Naphthalin
in Hexan
lg ε
3,7
3,5
3,0
2,5
2,0
1,5
1,0
1/λ
λ
30000
3333
31000
3226
32000
3125
33000
3030
34000
2941
35000
2857
36000
2778
37000
2703
38000
2632
39000
2564
40000
2500
41000
2439
42000
2380
43000
2325

Fig. 7.

Das Absorptionsspektrum zerfällt wie dasjenige des Naphthalins in drei Teile.

Teil I. Im Naphthalinlösungsspektrum besteht Teil I aus neun Banden zwischen $\lambda = 3207$ (A) und $\lambda = 2930$ (L). Die Intensität der Absorption steigt regelmässig von A ($\varepsilon = 16$) bis L ($\varepsilon = 365$), dabei findet man eine sehr starke Bande C von $\varepsilon = 320$. Die vorletzte Bande H von $\varepsilon = 320$ ist ebenfalls stark ausgeprägt.

Die β-CH_3-Naphthalinabsorption ist ähnlich derjenigen des Naphthalins. Das Spektrum besteht aus acht Banden zwischen $\lambda = 3255$, $\varepsilon = 44$ für A, und $\lambda = 2976$, $\varepsilon = 370$ für H. Dabei tritt wieder eine sehr starke Bande hervor, und zwar B bei $\lambda = 3186$, $\varepsilon = 360$, und eine ebenso starke E, deren $\lambda = 3047$, $\varepsilon = 370$. Diese beiden Banden entsprechen den Banden C und H von Naphthalin.

Das α-CH_3-Naphthalin enthält in diesem Teil sechs Banden, die breiter sind als diejenigen der β-Verbindung. Sie liegen zwischen $\lambda = 3229$, $\varepsilon = 41$ (I) und $\lambda = 2994$, $\varepsilon = 490$ (VI), und ihre Intensitäten nehmen von I bis VI gleichmässig zu.

Vergleicht man die Kurven der beiden Isomeren, so ergibt sich, dass die Gesamtbreite des Teiles I für die α-Verbindung kleiner ist, als für die β-Verbindung. Das β-Spektrum ist relativ zu α am roten Ende um 360 cm^{-1} nach dem Sichtbaren, dagegen an der ultravioletten Seite um etwa 700 cm^{-1} nach der entgegengesetzten Richtung verschoben. Die mittlere Intensität der Absorption ist für die beiden Derivate ungefähr dieselbe und gleicht derjenigen des Naphthalins, nur ist die β-Isomere durch die starke Bande B charakterisiert.

In beiden Fällen findet gegenüber dem Naphthalin eine Verschiebung der Absorptionsgrenze nach Rot statt, und zwar für α-CH_3 um 330 cm^{-1}, β-CH_3 um 690 cm^{-1}. Diesen Einfluss der CH_3-Gruppe kann man als Regel anerkennen. Klingstedt[1]) hat eine Verschiebung von 870 cm^{-1} für Toluol gegen Benzol gefunden. Friedli[2]) findet für α-Methylindol eine Verschiebung von 190 cm^{-1} und für β-Methylindol eine solche von 330 cm^{-1} nach Rot gegenüber dem Indol selbst. Ebenso hat Lardy[3]) für eine Reihe von Ketenen eine regelmässige Verschiebung bei Eintritt jeder weiteren CH_3-Gruppe gefunden. Auch bei den viel komplizierteren Molekülen der Puringruppe (Xanthin, Koffein, Theobromin, Theophyllin) hat V. Henri eine Verschiebung um etwa 90 cm^{-1} nach Rot pro CH_3-Gruppe beobachtet.

---

1) Compt. rend. **175**, 1065 (1921).
2) Bull. Soc. Chim. Biol, Dez. **1924**, S. 908.
3) Journ. Phys. Chem. **21**, 281 (1924).

Der Grad dieser Verschiebung scheint für vergleichbare Moleküle in hohem Masse abhängig zu sein vom Verhältnis des Gewichtes der CH_3-Gruppe zum Gewicht der Substanz, in welcher die Gruppe substituiert sein soll. Naphthalin hat ein Molekulargewicht von 128·06 und Benzol ein solches von 78·05. Wenn also eine CH_3-Gruppe in Benzol eine Verschiebung von 870 cm^{-1} verursacht, so sollte sie in Naphthalin eine Verschiebung von $\frac{870 \cdot 78}{128} = 520\ cm^{-1}$ ergeben. Als Mittelwert von 330 cm^{-1} und 690 cm^{-1} ergibt sich 510 cm^{-1}, was annähernd mit der kalkulierten Zahl übereinstimmt.

Dieses einfache Verhältnis sollte aber nur für symmetrisch gebaute Kohlenwasserstoffe wie Benzol oder Naphthalin gelten. Aus diesem Grunde könnte man im voraus sagen, dass der Mittelwert der Verschiebung der Monomethylanthrazene gegenüber Anthrazen etwa 390 cm^{-1} betragen sollte. Wenn in dem Kohlenwasserstoff schon eine andere Gruppe vorhanden ist, wie z. B. $-NH_2$ in Anilin, so findet eine Verschiebung statt, die aber nicht so gross ist, als wenn die $-NH_2$-Gruppe nicht vorhanden wäre.

Teil II. Der zweite Teil des Spektrums besteht im Naphthalin aus acht breiten Banden zwischen $\lambda = 2881$, $\varepsilon = 4800$ (1) und $\lambda = 2563$, $\varepsilon = 4000$ (8). In den beiden Isomeren finden wir nur wenige ganz flache Banden, drei für die β- und vier für die α-Verbindung.

In den beiden Kurven ist Bande 8 von Naphthalin nicht vorhanden. Die Banden 6 und 7 erscheinen wieder in XI und *T*, 4 und 5 in X und *R*. Für α-CH_3 entspricht 1 der Bande VII, 2 und 3 der Bande IX, während für β-CH_3, 1, 2 und 3 in *M* zusammengeflossen sind.

Für Naphthalinverbindungen ist dieser Einfluss der $-CH_3$-Gruppe im zweiten Teil des Spektrums als charakteristisch zu betrachten. Mit jedem Eintritt einer neuen CH_3-Gruppe haben die Banden die Tendenz ineinander zu fliessen, bis am Ende nur mehr eine flache, breite Bande besteht. Im Mittel ist die Intensität dieselbe wie für Naphthalin.

Wenn man die α- mit der β-Verbindung vergleicht, so sieht man, dass die Breite des zweiten Teiles der Spektren für beide ungefähr dieselbe ist, und dass das α-Spektrum gegenüber demjenigen von β um etwa **900** cm^{-1} nach Rot verschoben ist.

Im Vergleich zum Naphthalin sind die Banden von α-CH_3 etwa um **1000** cm^{-1}, diejenige von β-CH_3 nur etwa um **100** cm^{-1} in derselben Richtung verschoben. Wir haben die Beobachtung für alle Mononaphthalinverbindungen gemacht, dass nämlich der zweite Teil

des Spektrums sich in den α-Verbindungen viel stärker nach Rot verschiebt, als in den β-Verbindungen.

Der aufsteigende Teil der α-Kurve verläuft ziemlich kontinuierlich, die β-Kurve hingegen besteht aus zwei ganz klar getrennten Bandengruppen, Teil I und Teil II von verschiedenen Intensitäten. Diese Tatsache kann, wie wir später sehen werden, als allgemeine Regel für monosubstituierte Naphthalinverbindungen aufgefasst werden.

Man kann gewisse Regelmässigkeiten in der Lage der Banden erkennen, indem ihre Abstände teilweise gleich gross sind, und zwar:

für α-Methylnaphthalin: I—IV $\Delta \frac{1}{\lambda} = 1580 \text{ cm}^{-1}$

II—V $\Delta \frac{1}{\lambda} = 1550$ „

III—VI $\Delta \frac{1}{\lambda} = 1510$ „

was einen Mittelwert von **1540** cm^{-1} ergibt;

für β-Methylnaphthalin: $A—D$ $\Delta \frac{1}{\lambda} = 1440 \text{ cm}^{-1}$

$B—E$ $\Delta \frac{1}{\lambda} = 1430$ „

$C—G$ $\Delta \frac{1}{\lambda} = 1390$ „

$D—H$ $\Delta \frac{1}{\lambda} = 1430$ „

was einen Mittelwert von **1425** cm^{-1} ergibt.

Wenn man diese Periodizitäten mit der Hauptperiode von Naphthalin vergleicht, nämlich 1450 cm^{-1}, so ergibt sich, dass auch in dieser Hinsicht die β-Verbindung mit ihrer Muttersubstanz eine grössere Ähnlichkeit hat, als die α-Verbindung. Hier ist also die Periode von β-CH_3 nur wenig kleiner, und diejenige von α-CH_3 entschieden grösser als die von Naphthalin.

Für β-Methylnaphthalin findet man ausserdem noch:

$A—B = 660 \text{ cm}^{-1} = 2 \cdot 330$

$D—E = 650$ „ $= 2 \cdot 325$

$G—H = 330$ „

Wahrscheinlich wird also diese Periode **328** cm^{-1} sein.

Absorption. Über die Methylnaphthaline erwähnt Ley[1]), er habe sie gemessen, aber noch nicht veröffentlicht. Nach ihm ist das

[1]) Zeitschr. f. wiss. Phot. **18**, 179 (1919).

Spektrum der β-Verbindung bandenreicher und dem des Naphthalins in bezug auf die stärkeren Banden in der Gegend von 32000 cm^{-1} ähnlicher als das des α-Methylnaphthalins, welches Ergebnis mit unseren Beobachtungen übereinstimmt.

Die Fluoreszenz der Methylnaphthaline ist noch nicht gemessen worden. Sie ist aber sicher vorhanden und wird wahrscheinlich wie bei Naphthalin in dem Gebiet von 27370 bis 33330 cm^{-1} liegen. Man muss aber damit rechnen, dass das Ganze etwas nach Rot verschoben sein dürfte.

Die Kathodenlumineszenz der Methylnaphthaline zeigt nach Goldstein[1]) zwei sehr schöne streifenreiche Hauptspektra, die sich innerhalb dem engen Gebiete von Rot bis Grün befinden. Die beiden Spektren zeigen nach dem Typus des Naphthalins nur veränderte Wellenlängen.

Für α-Methylnaphthalin beträgt die Gesamtbreite des Spektrums 3500 cm^{-1}. Es enthält eine starke Bande, die wahrscheinlich der Bande *C* von Naphthalin entspricht.

Tabelle 11.

Lösungsspektren. Lage und Intensität der Banden.

α-Methylnaphthalin in Hexan.

	λ	$\frac{1}{\lambda}$	ε
		Teil I	
I	3229	30970	41
II	3187	31380	85
III	3136	31890	240
IV	3072	32550	250
V	3038	32920	400
VI	2994	33400	490
		Teil II	
VII	2938	34040	3500
	2917	34280	
IX	2892	34580	3600
	2882	34700	
X	2825	35400	5000
	2801	35700	
XI	2719	36780	4900
	2705	36970	
		Teil III	
	2212	45210	95000

β-Methylnaphthalin in Hexan.

	λ	$\frac{1}{\lambda}$	ε
		Teil I	
A	3255	30730	44
B	3186	31390	360
C	3137	31880	200
D	3109	32170	274
E	3047	32820	370
G	3006	33270	275
H	2976	33600	370
		Teil II	
M	2885	34660	3000
	2850	35090	
R	2773	36080	5000
	2737	36540	
T	2689	37190	4800
	2636	37940	
		Teil III	
	2215	45150	95000

[1]) Verh. d. D. Physik. Ges. 161 (1904).

Die Gesamtbreite des β-Methylnaphthalins ist 4130 cm^{-1}, also breiter wie bei der α-Verbindung. Dasselbe haben wir auch für die Absorptionsspektren dieser Substanzen gefunden, wo bei α-CH_3 das Spektrum 2430 cm^{-1} und bei β-CH_3 2870 cm^{-1} breit ist. Diese Tatsachen sind weitere Stützen für unsere Theorie der Entstehung des Kathodenlumineszenzlichtes, die schon oben bei der Besprechung des Naphthalins eingehend behandelt wurde (Tabelle 9).

Dampfspektren der α- und β-Methylnaphthaline.

Diese wurden sehr genau mit dem grossen EI-Spektographen untersucht. Nur bei der starken Bande *B* von β-Methylnaphthalin konnte eine Feinzerlegung gefunden werden. Jedoch weisen die Banden *E* und III gleichfalls scharfe Kanten auf. Wahrscheinlich entsprechen die Banden *B* und III der starken Bande *C* von Naphthalin (Fig. 2).

Teil I. Das Dampfspektrum des β-Methylnaphthalins besteht aus acht Banden *A*—*K*. Sie sind mit Ausnahme von Bande *B* alle ganz kontinuierlich, *B* und *E* sind nach Rot abschattiert und zeigen auf der ultravioletten Seite eine scharfe Kante. Bei *B* ist diese Kante in eine Reihe von 12 feinen Linien zerlegt. Die übrigen Banden sind nach beiden Seiten abschattiert, ihre Intensität nimmt gleichmässig ab. Es besteht also in diesem Teil ein grosser Unterschied gegenüber dem Naphthalindampf, wo ähnliche Banden dieses Teiles in feine Linien zerlegt sind.

Dieses Resultat unterscheidet sich von demjenigen, das man aus den Benzolderivaten erhält. Die Einführung einer oder zweier CH_3-Gruppen ebenso wie anderer Gruppen, wie NH_2, OH, C_2H_5, Cl, Br, F usw. beeinflussen nämlich beim Benzol die Feinzerlegung der Banden nicht, man bekommt vielmehr Dampfspektra mit sehr feinen Strukturen, die für jede Gruppe charakteristisch sind. Hier dagegen sehen wir, dass schon eine einzige CH_3-Gruppe, wie auch alle anderen Gruppen, die Feinstruktur der Naphthalindampfbanden sofort vernichtet, die Banden werden vollständig kontinuierlich.

Man kann sich fragen, ob diese Abwesenheit von Feinstruktur nicht eine scheinbare ist und nur dadurch verursacht, dass das Trägheitsmoment der Molekel derart anwuchs, dass die einzelnen Linien ineinander verschwommen sind.

Jedoch kann diese Tatsache auf die Weise nicht erklärt werden, denn prozentual ist die Gewichtszunahme durch CH_3 für ein Naphthalinmolekül sehr gering. Die Ursache ist also eine ganz andere, und zwar glauben wir behaupten zu dürfen, dass das Naphthalinmolekül nicht

so starr ist wie das des Benzols; dass also seine Struktur beweglicher oder labiler ist.

Wenn man nun die Dampfspektren mit den Lösungsspektra vergleicht, so sieht man, dass alle Lösungsbanden von α- und β-CH_3 wieder in Dampf erscheinen, nur sind in α die Banden des Dampfes um etwa 90 cm^{-1} nach Ultraviolett verschoben. Bei der β-Verbindung sind die Dampfbanden 150 cm^{-1} in derselben Richtung verschoben, zudem kommt eine neue Bande K zum Vorschein. Die Dampfbanden haben dieselbe Intensitätsverteilung wie die Lösungsbanden. Um einen genügend hohen Dampfdruck zu erzeugen bei einer Schichtdicke von 30 cm, wurden Temperaturen von 90° C für α und 105° C für β benützt. Wegen der sehr kleinen Intensität der Banden A und I waren Temperaturen von 145° C und 140° C erforderlich.

Ausser den Regelmässigkeiten, die wir in Lösung gefunden haben, treten in Dampf noch neue hinzu, da man hier die Kanten besser identifizieren kann.

Für α-Methylnaphthalin:	I 31050 cm^{-1}	415 cm^{-1}
	II 31465 „	
	III 32189 „	416 „
	IV 32605 „	
	V 33065 „	410 „
	IV 33475 „	

Das ergibt einen Durchschnittswert von 413 cm^{-1}. Diese Periode entspricht derjenigen des Naphthalindampfes, wo wir als Hauptperiode 474·4 cm^{-1} gefunden haben.

Teil II. Im zweiten Teil des Dampfspektrums treten sieben kontinuierliche verschwommene Banden hervor; ebenso wie in Naphthalin finden wir hier keine scharfen Kanten. Diese Banden treten für beide Isomeren schon bei 45° C auf. In diesem Teil ist also die Intensität der Absorption viel grösser, in Analogie zu Naphthalin.

Zwischen den Banden des I. Teiles und denen des II. Teiles findet sich keine scharfe Grenze. Die Banden haben dieselbe Struktur in beiden Teilen, in dieser Beziehung weicht das Resultat von demjenigen des Naphthalins ab.

Beim Vergleich mit den Lösungsspektren ergibt sich für die Dampfspektren eine gewisse Auflösung.

Für α-Methylnaphthalin findet man vier Banden, von denen VIII in Lösung nicht erscheint. Seine Dampfbanden sind um 900 cm^{-1} nach Ultraviolett verschoben im Vergleich zu den Lösungsbanden.

Tabelle 12. Dampfspektren.

α-Methylnaphthalin wurde bei $t = 45°$ C für Teil II photographiert, bei $t = 90°$ C für Teil I, bei $t = 140°$ C für Bande I von Teil I. — β-Methylnaphthalin wurde bei $t = 45°$ C für Teil II photographiert, bei $t = 105°$ C für Teil I, bei $t = 145°$ C für Bande A von Teil I.

α-Methylnaphthalin.

	Teil I				Teil II	
	λ	$\frac{1}{\lambda}$			λ	$\frac{1}{\lambda}$
I	3230	30960		VII	2868	34870
	3211	31140			2849	35100
II	3187	31380		VIII	2837	35250
	3170	31550			2832	35310
III	3137	31880		IX	2825	35400
	3106·65	32189·0	Kante		2808	35610
IV	3074	32530		X	2754	36310
	3060	32680			2737	36540
V	3036	32940				
	3013	33190				
VI	2995	33390				
	2980	33560				

β-Methylnaphthalin.

	Teil I				Teil II	
	λ	$\frac{1}{\lambda}$			λ	$\frac{1}{\lambda}$
A	3231	30950		*L*	2845	35150
	3214	31110			2827	35370
B	3195	31300		*M*	2808	35610
B	3164·29	31602·7	Stark		2786	35890
B	3163·49	31610·7		*N*	2770	36100
B	3163·06	31615·0	Stark		2744	36440
B	3162·35	31622·1		*O*	2702	36940
B	3160·50	31640·6	Stark		2694	37120
B	3159·13	31654·3		*P*	2690	37170
B	3158·59	31659·7			2684	37260
B	3157·40	31671·6		*R*	2666	37510
B	3156·73	31678·4			2647	37780
B	3155·48	31690·9		*S*	2634	37960
B	3154·50	31700·7			2614	28260
	3154·20	31703·8				
C	3140	31850				
	3122	32030				
D	3104	32220				
	3090	32360				
E	3041	32880				
	3021	33100	Scharfe Kante			
G	2995	33390				
	2987	33480				
H	2969	33680				
	2959	33800				
K	2922	34220				
	2900	34480				

Im β-Methylnaphthalin treten im Dampf sieben Banden auf. Die kontinuierliche breite Lösungsbande *LMN* ist jetzt in drei Banden aufgelöst. Ferner entsprechen *ORS* in Lösung vier Banden in Dampf und zwar *O*, *P*, *R* und *S*. Das Dampfspektrum ist durchschnittlich um 800 cm^{-1} nach Ultraviolett verschoben gegenüber den entsprechenden Lösungsbanden. Lösungsbanden *T* und *X* sind im Dampfe sicher vorhanden, konnten aber ihrer grossen Intensität und der Schwäche der Lichtquelle in diesem Teil des Spektrums wegen nicht festgestellt werden.

Im Tabelle 12 geben wir die Lagen der Dampfbanden an.

Die Untersuchung der 2, 6- und 2, 7-Dimethylnaphthaline.

Beide Substanzen wurden in freundlichster Weise von Prof. F. Mayer (Frankfurt a. M.) zur Verfügung gestellt.

Sie liessen sich sehr gut aus Hexan umkristallisieren und gaben weisse, sehr leichte Kristalle. 2, 6 Sp. = 110° C. 2, 7 Sp. = 96° C. Die Substanzen sind von Interesse, da sie die einzigen Naphthalinderivate sind, die bis jetzt auf ihre Absorptionsspektren untersucht wurden. Die Absorptionskurven sind in Fig. 8 abgebildet. Die Lage der Banden finden wir in Tabelle 13.

Lösungsspektren in Hexan.

Der Einfluss der zweiten — CH_3-Gruppe ist sofort erkennbar, besonders bei der 2, 6-Verbindung. Hier sind die Banden sehr ausgeprägt und von grosser Absorptionskraft. Es ist interessant, einen Vergleich zwischen dieser Dimethylnaphthalinverbindung und den von Klingstedt sehr genau gemessenen Xylolen[1]) zu ziehen.

Die zweite —CH_3-Gruppe bewirkt in der Benzolreihe eine weitgehendere Verschiebung nach Rot als in der Naphthalinreihe.

Rotverschiebung gegen Benzol		Rotverschiebung gegen Naphthalin	
o-Xylol . . .	1480 cm^{-1}	2, 7-$(CH_3)_2$ . . .	860 cm^{-1}
m-Xylol . . .	1590 „	2, 6-$(CH_3)_2$ . . .	1395 „
p-Xylol . . .	1760 „		

Wir sehen also aus diesen Zahlen, dass die 2, 6-Stellung eine viel stärkere Rotverschiebung hervorruft als die 2, 7-Stellung. In analoger Weise ist auch *p*-Xylol viel weiter nach Rot verschoben als Ortho oder Meta. Klingstedt fand ferner, dass die Banden von *p*-Xylol etwa viermal so stark wie diejenigen der Meta- oder Orthoverbindungen

---

[1]) Compt. rend. **175**, 1065 (1922).

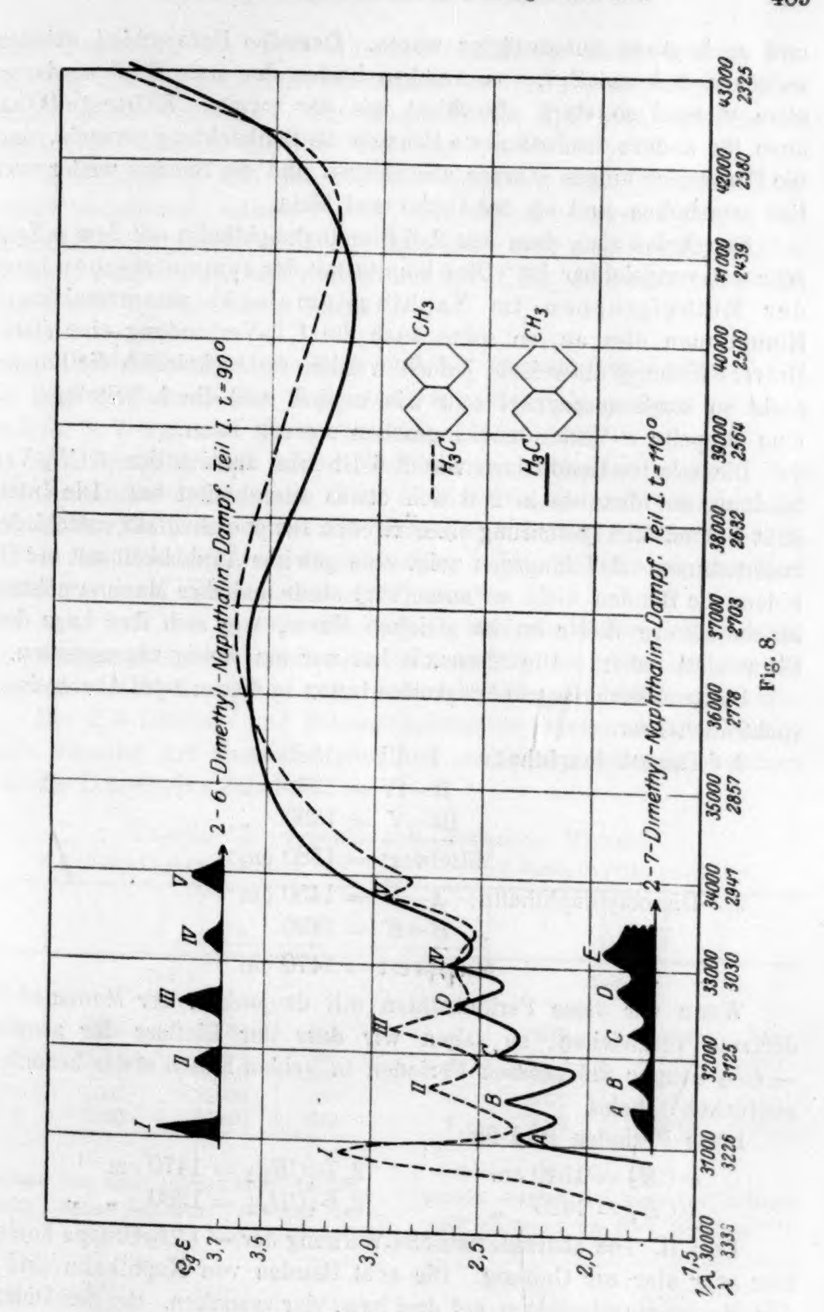

2-6-Dimethyl-Naphthalin-Dampf Teil I. t=90°
2-7-Dimethyl-Naphthalin-Dampf Teil I. t=110°
H3C
CH3
H3C
CH3
lg ε
3,7
3,5
3,0
2,5
2,0
1,5
1/λ 30000 31000 32000 33000 34000 35000 36000 37000 38000 39000 40000 41000 42000 43000
λ 3333 3226 3125 3030 2941 2857 2778 2703 2632 2564 2500 2439 2380 2325
I
II
III
IV
V
A
B
C
D
E

Fig. 8.

und auch etwas ausgeprägter waren. Derselbe Unterschied existiert zwischen 2, 6 und 2, 7, von welchen beiden der erste Stoff wiederum etwa viermal so stark absorbiert wie der zweite. Klingstedt hat auch für andere disubstituierte Benzole die Beobachtung gemacht, dass die Paraverbindungen stärker absorbieren und die Banden weiter nach Rot verschoben sind als bei Ortho und Meta.

Es scheint also, dass das 2, 6-Dimethylnaphthalin mit dem *p*-Xylol sehr gut vergleichbar ist. Dies könnte mit der symmetrischen Lage der Methylgruppen im Naphthalinmolekül zusammenhängen. Nimmt man dies an, so sollte auch die 1, 5-Verbindung eine starke Rotverschiebung aufweisen, jedoch werden wahrscheinlich die Banden nicht so stark ausgeprägt sein wie in 2, 6, weil die 1, 5-Stellung als eine doppelte α-Verbindung angesehen werden kann.

Die relative Bandenlage von 2, 6 ist sehr ähnlich der β-CH_3-Verbindung, nur dass sie in 2, 6 sich etwas ausgebreitet hat. Die Intensität hat mit der Einführung einer zweiten Gruppe ebenfalls entschieden zugenommen. 2, 7 hingegen zeigt eine gewisse Ähnlichkeit mit α-CH_3, indem die Banden nicht so ausgeprägt sind, und ihre Maxima nehmen immer höhere Werte an im gleichen Masse, wie sich ihre Lage dem Ultraviolett nähert. Die Intensität hat nur ein wenig zugenommen.

Einige schöne Regelmässigkeiten treten in diesen zwei Absorptionsspektren hervor.

2, 6-Dimethylnaphthalin: I—III = 1380 cm^{-1}
II—IV = 1370 „
III—V = 1390 „
Mittelwert = 1380 cm^{-1}

2, 7-Dimethylnaphthalin: *A*—*D* = 1450 cm^{-1}
B—*E* = 1490 „
Mittelwert = 1470 cm^{-1}

Wenn wir diese Periodizitäten mit denjenigen der Monomethylderivate vergleichen, so sehen wir dass der Einfluss der zweiten — CH_3-Gruppe die grossen Perioden in beiden Fällen etwas herunterzudrücken scheint.

Diese Perioden sind für:

α-CH_3 = 1540 cm^{-1} 2, 7-$(CH_3)_2$ = 1470 cm^{-1}
β-CH_3 = 1425 „ 2, 6-$(CH_3)_2$ = 1380 „ .

Teil II. Die charakteristische Wirkung der — CH_3-Gruppe kommt hier sehr klar zur Geltung. Die acht Banden von Naphthalin sind in den Monomethylderivaten auf drei bzw. vier gesunken. Bei den Dideri-

vaten finden wir nur mehr eine breite Bande, welche aus der Vereinigung der letztgenannten entstanden ist, ohne wesentlichen Unterschied in der Intensität. Das Maximum für 2, 7 liegt ungefähr bei 36500 cm^{-1} und für 2, 6 bei 36750 cm^{-1}.

2, 7-$(CH_3)_2$ ist also um 250 cm^{-1} gegen 2, 6-$(CH_3)_2$ nach Ultraviolett verschoben, während α-CH_3 um 900 cm^{-1} gegen β-CH_3 in derselben Richtung verschoben ist. Hier sieht man also wieder die Ähnlichkeit, welche zwischen α-CH_3 und 2, 7-$(CH_3)_2$ einerseits und β-CH_3 und 2, 6-$(CH_3)_2$ anderseits existiert.

Dampfspektren von 2, 6- und 2, 7-Dimethylnaphthalin.

Für 2, 6 wurde eine Temperatur von 90° C als geeignet gefunden und für 2, 7 war eine Temperatur von 110° C nötig.

Die Dampfbanden beider Verbindungen entsprechen genau den Lösungsbanden nicht nur in ihrer relativen Lage, sondern auch in der Intensität. Nur Bande *A* von 2, 7 besass eine annähernd scharfe Kante.

In Teil I erleiden die Dampfbanden beider Substanzen eine Verschiebung nach Ultraviolett von 250 cm^{-1}.

Es würde von grosser Wichtigkeit sein die Absorptionsspektren der übrigen Dimethylnaphthaline festzustellen, um den Einfluss der zweiten — CH_3-Gruppe in verschiedenen Stellungen kennen zu lernen.

Die 2, 6 Dichlor- und Dibromnaphthaline werden wahrscheinlich auch dieselbe Art von intensiven und ausgeprägten Banden besitzen wie die Dimethylnaphthaline.

Tabelle 13. Lösungsspektren in Hexan.

2, 6-Dimethylnaphthalin

	λ	$\frac{1}{\lambda}$	ε
Teil I			
I	3228	30880	1400
II	3162	31630	540
III	3100	32260	830
IV	3031	32990	420
V	2963	33750	870
Teil II Besteht aus einer strukturlosen breiten Bande, deren Maximum ungefähr bei 36750 cm^{-1} liegt.			
	2990 2440	34480 40980	4500

2, 7-Dimethylinaphthalin

	λ	$\frac{1}{\lambda}$	ε
Teil I			
A	3215	31100	210
B	3175	31500	340
C	3124	32010	260
D	3072	32550	420
E	3031	32990	450
Teil II Besteht ebenfalls aus einer breiten Bande mit Maximum bei etwa 36500 cm^{-1}			
	2941 2542	34000 39340	4000

Dampfspektren.

$t = 90^\circ$ C			$t = 110^\circ$ C		
	λ	$\frac{1}{\lambda}$		λ	$\frac{1}{\lambda}$
	Teil I			Teil I	
I	3230	30960	A	3210	31150
	3205	31200		3180	31450
II	3154	31710	B	3158	31670
	3130	31950		3143	31820
III	3091	32350	C	3105	32580
	3062	32660		3088	32380
IV	3020	33110	D	3069	32580
	3000	33330		3042	32870
V	2958	33810	E	3025	33060
	2938	34040		3008	33240

In Teil II von beiden Substanzen besteht keine Auflösung des breiten Lösungsbandes. In Dampf sind die Grenzen zu schwach und verschwommen, als dass Zahlen angegeben werden könnten.

Zusammenfassung.

A. Naphthalin.

1. a) Die Untersuchung des Naphthalinabsorptionsspektrums hat gezeigt, dass man fünf Elektronenzustände des Molekels unterscheiden kann.

b) Diesen verschiedenen Elektronenübergängen entsprechen die Absorption im Ultrarot, im Sichtbaren und im Ultraviolett, sowie die Emission bei der Kathodenlumineszenz und Fluoreszenz.

c) Das Naphthalindampfspektrum besteht aus zwei Bandengebieten: Teil I von $\lambda = 3200 - 2820$ Å enthält etwa 400 enge, scharfe Banden mit Feinstruktur; Teil II von $\lambda = 2820 - 2500$ Å besteht aus kontinuierlichen, strukturlosen Banden.

d) Wenn die Anregung eine Grenze von $\lambda = 2820$ überschreitet, so ändert sich das Dampfspektrum ganz plötzlich. Die scharfen und feinen Banden werden kontinuierlich und verschwommen. Dieser Übergang entspricht einer neuen Veränderung in der Molekel, die nach V. Henri in den „Prädissoziationszustand" gebracht wird.

e) Die Intensität der Absorption steigt sehr schnell mit jeder weiteren Anregungsstufe des Moleküls. Im Sichtbaren ist die Intensität minimal. Im Ultravioletten ist für Teil I im Mittel $\varepsilon = 300$, im Teil II $\varepsilon = 5000$ und im Teil III $\varepsilon = 96000$.

f) In Lösung sind die Banden des ersten Teils scharf und schmal und im zweiten Teil breit und verschwommen.

2. a) Die Atomschwingungen in der Naphthalinmolekel sind durch folgende charakteristische Perioden gegeben: $\alpha = 474{\cdot}4\ \mathrm{cm}^{-1}$, $\beta = 203{\cdot}4\ \mathrm{cm}^{-1}$, $\gamma = 62{\cdot}7\ \mathrm{cm}^{-1}$.

b) Die Konstanten α und β erscheinen wieder in dem ultraroten Absorptionsspektrum, das als weiterer Beweis für ihre Richtigkeit gelten kann.

c) Die Hauptfrequenz α beträgt etwa die Hälfte von der des Benzols, in welchem sie gleich $921{\cdot}7\ \mathrm{cm}^{-1}$ ist. Es ist vielleicht möglich, dass sie durch die Schwingungen der beiden Benzolkerne gegeneinander verursacht wird.

d) Die Feinstruktur einiger ultravioletter Naphthalindampfbanden kann man in eine Summe dreier Parabeln zerlegen. Das Trägheitsmoment, welches man daraus berechnet nach der klassischen Theorie für symmetrische Kreisel ist viel zu klein ($3{\cdot}45 \cdot 10^{-40}$). Es wird die Hypothese aufgestellt, dass bei solchen Molekeln die Übergänge bei Rotationsanregung mehreren Quanten entsprechen, es müsste also das Trägheitsmoment der Molekel ein Vielfaches des obigen Wertes sein.

e) Das Trägheitsmoment wird aus dem ultraroten Absorptionsspektrum auf $96{\cdot}10^{-40}\ \mathrm{g/cm^2}$ geschätzt. Daraus berechnen wir für das Braggsche Naphthalinmodell eine Entfernung der C-Atome voneinander, die kleiner als 1 Å ist. Dieser Wert liegt nahe dem von V. Henri für die Benzolmolekel aus dem Trägheitsmoment berechneten (0·9 Å).

f) Dieser Wert für den Abstand der C-Atome in der Naphthalindampfmolekel ist kleiner als derjenige, den Bragg angenommen hat (1·54 Å), und zwar ist er so klein, dass die äusseren Elektronenbahnen mehrere C-Kerne umkreisen können.

B. Methylderivate des Naphthalins.

a) Es besteht ein deutlicher Unterschied zwischen den Absorptionsspektren der α- und β-Methylnaphthaline.

b) Die β-Verbindung gibt ein Spektrum, das viel ähnlicher ist dem Naphthalin, als die α-Verbindung. Das β-Spektrum enthält zwei deutlich getrennte Teile, von denen der erste Teil stark und der zweite Teil weniger stark nach Rot verschoben ist, im Vergleich zu Naphthalin.

c) Für das α-Spektrum finden wir das Gegenteil, denn die Verschiebung von Teil I nach Rot ist bedeutend kleiner als die des zweiten Teiles. In dem I. Teil ist die Rotverschiebung des α-Spektrums weniger gross als die des β-Spektrums.

d) Die Grössenordnung der Rotverschiebung der Methylgruppen in Naphthalin ist dieselbe wie in Benzol. Sie ist im Benzol nur etwas grösser als bei den α- oder β-Naphthalinderivaten.

e) Teil I des β-Spektrums ist bandenreicher, und die Banden sind schärfer sowie ausgeprägter als die des α-Spektrums. In den β-Lösungsspektren befindet sich eine stark ausgeprägte Bande, die der Bande C von Naphthalin entspricht und die in Dampfform eine Feinstruktur zeigt.

f) Die Hexanlösungsspektren sind gegenüber den Dampfspektren nach Rot verschoben, und zwar beträgt die Verschiebung im I. Teil für α-CH_3 90 cm^{-1} und für β 150 cm^{-1}. Im II. Teil des Spektrums für α-CH_3 900 cm^{1} und für β 800 cm^{-1}. Für die Dimethylnaphthaline beträgt die durchschnittliche Verschiebung im I. Teil 245 cm^{-1}.

g) Die CH_3-Gruppe wirkt verschmelzend auf die Struktur des Spektrums. Bei den Dimethylnaphthalinen sind alle Banden des II. Teils in eine zusammengeflossen.

h) Bei den 2, 6- und 2, 7-Dimethylnaphthalinen besitzt 2, 6- sehr ausgeprägte und starke Banden und ist in dieser sowie in anderer Hinsicht mit dem p-Xylol vergleichbar.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Zürich vom Dezember 1922 bis Dezember 1924 ausgeführt.

An dieser Stelle möchte ich Frl. Dr. H. Stücklen und Frl. V. Staub, die mir bei der Durchsicht der Arbeit behilflich waren, sowie Herrn Prof. Dr. Klingstedt, der mich in die spektroskopischen Methoden eingeweiht hat, meinen besten Dank aussprechen.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. V. Henri, möchte ich ganz besonders danken für das Interesse und die Unterstützung, die er mir während meiner Arbeit in reichlichstem Masse zuteil werden liess.

Die katalytischen Erscheinungen bei der Auflösung des Zinks in Säuren.

Von

M. Centnerszwer und **M. Straumanis.**

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 13. 11. 25.)

1. Theorien.

A. de la Rive[1]) hat gelegentlich seiner bekannten Untersuchungen über galvanische Ketten gefunden, dass reines, destilliertes Zink sich in verdünnter reiner Schwefelsäure fast gar nicht löst, während das unreine „Handelszink" mit derselben Säure stürmisch Wasserstoff entwickelt. Weiter setzte er dem reinen Zink kleine Mengen anderer Metalle zu und berichtet, dass durch diese Zusätze die Geschwindigkeit der Auflösung des Zinks stark erhöht wird, und zwar am stärksten durch Eisen, etwas schwächer durch Kupfer, noch schwächer durch Blei und am schwächsten durch Zinn. Ohne zunächst auf den Mechanismus dieser Ercheinungen einzugehen, wollen wir den Vorgang der Beschleunigung der Reaktion zwischen Zink und Säure als Katalyse bezeichnen, weil es sich hier im Sinne Ostwalds um eine „Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit durch einen der anwesenden Stoffe ohne Änderung von dessen Menge" handelt[2]).

Da bekannt ist, dass schon äusserst geringe Mengen gewisser „Fremdmetalle" den Lösungsvorgang des Zinks sehr stark beeinflussen, da es anderseits unmöglich ist, ein „absolut reines" Metall herzustellen, so durfte man erwarten, dass man bei genauer Dosierung bestimmter Beimengungen den Auflösungsprozess deutlicher gestalten kann, als bei Benutzung des „reinen Zinks des Handels". Man kann nun die Zusätze anderer Metalle zum Zink auf zweierlei Art bewirken. Die erste Art beruht auf der Verwendung synthetisch hergestellter Legierungen nach dem Vorgang von de la Rive. Eine zweite Me-

[1]) Ann. de Chim. et de Phys. **43**, 425 (1830).

[2]) W. Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie, 2. Bd., 2. Teil, S. 262, Leipzig 1896—1902.

thode beruht darauf, dass man auf der Oberfläche des „reinen Zinks“ ein anderes Metall aus der Lösung seines Salzes niederschlägt. Nach der ersten Art wurden schon vor mehreren Jahren einige Versuche ausgeführt, worüber seinerzeit berichtet wurde[1]). Jetzt haben wir als Ergänzung voriger Versuche den katalytischen Einfluss der Metallniederschläge auf dem Zink studiert, um die Brauchbarkeit der geltenden Theorien zu prüfen.

Die älteste und die einfachste dieser Theorien stammt von de la Rive[2]). Es ist die sogenannte Theorie der Lokalelemente. Scheiden sich auf der Oberfläche des Zinks Teilchen eines anderen Metalls ab, welches edler als Zink ist, so entstehen kleine kurzgeschlossene galvanische Elemente nach folgendem Schema:

Zn (Metall)	$Zn^{\cdot\cdot}$—$H^{\cdot}$ (Ionen) (Ionen)	Fremdmetall + H_2 (Gas).

Die Stromstärke i eines jeden solchen „Lokalelements“ unterliegt dem Gesetz von Ohm:

$$i = \frac{\pi}{W}, \tag{1}$$

wo π die elektromotorische Kraft der Kette und W ihren Widerstand bezeichnen. Die Auflösungsgeschwindigkeit des Zinks aber, gemessen durch die Menge des in der Zeiteinheit entwickelten Wasserstoffs, muss nach dem Gesetz von Faraday der Summe der Stromstärken aller vorhandenen Elemente proportional sein, oder in der Sekunde entwickelt sich ein Volum Wasserstoff (reduziert auf 0° und 760 mm)

$$v_0 = \frac{22412}{2 \cdot 96540} \sum i. \tag{2}$$

Diese Theorie ist von Spring und van Aubel[3]) geprüft, von Ericson-Aurén und Palmaer[4]) unter Berücksichtigung der von Caspari[5]) bestimmten Überspannungen des Wasserstoffs an verschiedenen Metallen genauer formuliert und schliesslich von E. Brunner[6])

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **87**, 692 (1914); **89**, 213 (1915); **92**, 563 (1918); vgl. auch R. Vondráček und J. Izák-Križko, Rec. Trav. Chim. d. Pays-Bas (4) **44**, 376 (1925).

[2]) Ann. de Chim. et de Phys. **43**, 428 (1830).

[3]) Ann. de Chim. et de Phys. (6) **11**, 505 (1887); Zeitschr. f. physik. Chemie **1**, 465 (1887).

[4]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **18**, 83 (1898); **27**, 209 (1901); Zeitschr. f. physik. Chemie **39**, 1 (1902); **45**, 182 (1903); **56**, 689 (1906).

[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **30**, 89 (1899).

[6]) Zeitschr. f. physik. Chemie **47**, 81 (1904); **51**, 95 (1905).

mit der Theorie der Diffusion in Zusammenhang gebracht worden[1]. Die genannten Forscher finden, dass die Theorie der Lokalelemente im allgemeinen zur Erklärung der beobachteten Erscheinungen brauchbar ist. Aber das experimentelle Material ist bisher recht knapp und für eine rechnerische Behandlung nicht geeignet.

Wir haben uns daher die Aufgabe gestellt: den katalytischen Einfluss von Salzen verschiedener Metalle einer vergleichenden Untersuchung zu unterziehen und die erhaltenen Resultate mit den Forderungen der „Theorie der Lokalelemente" zu vergleichen. Die Ergebnisse der neueren Untersuchungen über die Diffusionstheorie der Lösungsgeschwindigkeit der Metalle sollen hierbei berücksichtigt werden[2].

2. Methodik.

Zur Messung der Lösungsgeschwindigkeit des Zinks in Gegenwart von Salzen verwendeten wir dieselbe Methode, welche sich in den früheren Untersuchungen gut bewährt hatte[3].

Die Zahl der Umdrehungen des Rührers variierte in den Grenzen von 116 bis 118 Umdrehungen in der Minute.

Zur Auflösung des Zinks wurden in den meisten Versuchen $^1/_2$ norm. chemisch reine Salzsäure und $^1/_2$ norm. reine Schwefelsäure verwendet, welchen jeweils eine bestimmte Menge eines katalysierenden Salzes zugegeben war. Jedesmal wurden im Thermostat zwei Versuche angestellt, welche mit der gleichen Apparatur und unter den gleichen Bedingungen ausgeführt wurden.

Alle die Unregelmässigkeiten, welche bei der Auflösung des Zinks in reinen Säuren beobachtet wurden[4], fallen in Gegenwart des Katalysators fort. Es scheint, als ob durch den Zusatz des Katalysators, der Reaktion plötzlich eine breite Pforte geöffnet würde: die Reaktion verläuft stürmisch im Vergleich mit der Auflösung in reiner Säure, und die Zinkplatte wird von Anfang an sehr regelmässig angegriffen. Zwar zeigen sich in manchen Fällen nach einigen Stunden verschiedene

---

[1] Eine vollständige Zusammenstellung der hierher gehörigen Arbeiten befindet sich in dem neuerschienenen Band des Gmelins, Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl. Systemnummer 32: Zink, im Abschnitt über das Verhalten des Zinks gegen Säuren, Leipzig-Berlin 1924.

[2] Z. B. im Falle der Auflösung des Magnesiums: M. Centnerszwer, Rec. Trav. Chim. d. Pays Bas (4) **42**, 579, 1065 (1923); Latvijas univer. raksti **6**, 239 (1923).

[3] Zeitschr. f. physik. Chemie **87**, 735 (1914); Acta univer. Latv. **6**, 239 (1923).

[4] Zeitschr. f. physik. Chemie **87**, 716 (1914).

Unregelmässigkeiten, welche durch den partiellen Abfall des katalysierenden Metalls von der Zinkplatte bedingt werden. Jedoch ist das ein Umstand, der sich nicht vermeiden lässt.

3. Berechnung der Konstanten.

Im Anschluss an frühere Arbeiten haben wir folgende Bezeichnungen gewählt:

t = Zeit seit dem Reaktionsanfang in Minuten.

v = Volumen des freigewordenen Wasserstoffs seit dem Reaktionsanfang, zurückgeführt auf Atmosphärendruck und 0°.

$\frac{\Delta v}{\Delta t}$ = mittlere Lösungsgeschwindigkeit in cm^3 Wasserstoff pro Minute, bezogen auf 1 cm^2 Metalloberfläche.

K = Geschwindigkeitskonstante, berechnet nach der Gleichung[1]:

$$K = \frac{11206 \cdot 2{\cdot}303\, V}{F \cdot t} \log^{10} \frac{11206\, C \cdot V}{11206\, C \cdot V - v}. \tag{3}$$

In der Formel (3) bezeichnet C die Anfangskonzentration der Säure in Grammäquivalenten pro Kubikzentimeter. Da jedoch während der Dauer der Induktionsperiode das Gesetz von Boguski, dessen mathematischer Ausdruck durch die Formel (3) gegeben ist, nicht gelten kann, so haben wir als Anfangsmoment der Reaktion den Zeitpunkt angenommen, in welchem nach Abschluss der Induktion die Lösungsgeschwindigkeit regelmässig abzunehmen beginnt. Ist die Dauer der Induktionsperiode $= t_0$ und haben sich während dieser Zeit v_0 cm^3 Wasserstoff entwickelt, so setzen wir in die Formel (3) ein $t = t_n - t_0$, wo t_n die vom Anfangsmoment der Reaktion an gezählte Zeit bezeichnet, $v = v_n - v_0$, wenn v_n das von Anfang an entwickelte Gasvolumen bedeutet und $C = C_0 - \frac{v_0}{11206\, V}$, worin C_0 die zu Anfang des Versuchs vorhandene Konzentration der Säure (in Grammäquivalenten pro Kubikzentimeter) bezeichnet. Setzen wir die so definierten Werte von t, v und C in die Gleichung (3) ein, so erhalten wir für K den Ausdruck:

$$K = \frac{11206 \cdot 2{\cdot}303\, V}{F(t_n - t_0)} \cdot \log^{10} \frac{11206\, C_0 V - v_0}{11206\, C_0 V - v_n}. \tag{4}$$

Die Formel (4) wurde zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten verwendet, wenn es sich um die Ausschaltung der Induktionsperiode handelte.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 87, 715 (1914).

4. Verlauf der Reaktion.

Als ein Beispiel, in welchem die Formel (4) im gesamten Verlauf der Reaktion sich bewährt, führen wir zwei Versuche an, die mit einer kolloiden Platinlösung ausgeführt wurden. Die Platinlösung wurde nach Vorschrift von Bredig durch Zerstäuben der Platinelektroden im elektrischen Lichtbogen hergestellt. Die Analyse der für unsere Versuche bereiteten Säurelösung ergab einen Gehalt von 0·0001 Grammatom Platin im Liter. Die Lösung besass eine bläulich-grüne Färbung. Das kolloidal gelöste Platin koagulierte schon nach 10 bis 15 Minuten seit dem Reaktionsanfang, und ein Teil des Niederschlags schwamm in sehr feiner Verteilung in der Flüssigkeit. Aber der grösste Teil hatte sich auf der Zinkplatte abgesetzt, deren Oberfläche sehr regelmässig mit einer schwarzen Platinschicht bedeckt war. Dementsprechend war die katalytische Wirkung des Platins sehr stark, wie aus der folgenden Tabelle 1 hervorgeht.

Tabelle 1.

Auflösung des reinen Zinks in $^1/_2$ norm. H_2SO_4 in Gegenwart von kolloidalem Platin. Konzentration des Platins = 0·0001 Grammatom im Liter. Volum der Lösung = 200 cm³. Umdrehungszahl = 117 pro Minute. Temperatur = 25°.

Versuch 31 Durchmesser der *Zn*-Platte = 1·21 cm				Versuch 32 Durchmesser der *Zn*-Platte = 1·20 cm			
t Minuten	v cm³	$\frac{\Delta v}{\Delta t} \cdot 10^3$	K	t Minuten	v cm³	$\frac{\Delta v}{\Delta t} \cdot 10^3$	K
20	5·7	335	—	20	5·1	350	—
40	13·2	374	—	40	13·9	460	—
60	24·9	643	—	60	27·2	690	—
80	42·4	822	—	80	45·0	863	—
100	61·6	900	—	100	65·5	956	—
120	83·5	991	—	120	87·9	1022	—
140	107·5	1039	—	140	111·2	1027	—
160	131·2	1052	—	160	134·7	1062	—
180	155·8	1083	—	180	159·0	1054	—
200	180·5	1057	—	200	183·0	1075	—
220	204·5	1035	2513	220	207·1	1058	2577
240	228·1	1026	2523	240	230·2	—	2554
260	252·2	1052	2572	280	274·6	—	2543
300	297·5	—	2580	300	296·1	951	2545
320	318·3	871	2568	320	316·5	890	2531
340	339·0	883	2566	340	337·4	938	2545
360	358·4	839	2552	360	358·9	920	2571
380	377·1	—	2536	380	378·5	—	2571
			K = 2551				K = 2555

Die Reaktion setzt mit einer Geschwindigkeit von 335 (bzw. 350) mm³ Wasserstoff pro Minute ein. Dann steigt die Lösungsgeschwindigkeit infolge der Vermehrung des Platinniederschlags und erreicht nach 180 Minuten den Maximalwert von 1083 (bzw. 1075) mm³ pro Minute, um später — infolge fortschreitender Erschöpfung der Säure langsam abzufallen. Während dieser Periode bleibt die Reaktionskonstante unverändert. Als Mittel der beiden gut übereinstimmenden Versuche finden wir: $K = 2553$.

5. Einfluss der Konzentration des Katalysators.

Eingehend ist die katalytische Wirkung des Kupfersulfats auf die Lösungsgeschwindigkeit des reinen Zinks in $^1/_1$ norm. Schwefelsäure untersucht worden. Die Versuche sind im Anschluss an frühere Untersuchungen[1]) von Herrn Ingenieur Is. Sachs ausgeführt worden, dem wir an dieser Stelle für die freundliche Überlassung seiner Resultate unseren Dank aussprechen.

Die Konzentration des Kupfersulfats betrug in den ersten Versuchen (vgl. Tabelle 2) 0·001 Grammatom *Cu* im Liter, und die Umdrehungsgeschwindigkeit des Rührers nur 100 pro Minute.

Tabelle 2.

Auflösung des reinen Zinks in $^1/_1$ norm. H_2SO_4 in Gegenwart von Kupfer. Konzentration des $CuSO_4$ = 0·001 Mol im Liter. Volumen der Säure = 200 cm³. Umdrehungszahl des Rührers 100 pro Minute.

Versuch 3a Durchmesser der Platte = 1·85 cm				Versuch 4a Durchmesser der Platte = 1·83 cm			
t Minuten	v cm³	$\frac{\Delta v}{\Delta t} \cdot 10^3$	K	t Minuten	v cm³	$\frac{\Delta v}{\Delta t} \cdot 10^3$	K
20	9·1	255	—	20	7·9	264	—
40	23·6	255	—	40	28·2	498	—
60	37·3	241	—	60	58·8	625	—
80	52·3	318	—	80	94·6	730	—
100	69·6	364	—	100	132·5	709	—
120	92·5	459	—	120	169·3	688	—
140	118·1	519	—	140	205·6	673	—
160	148·4	575	—	160	240·4	582	—
180	179·1	558	614	180	274·8	640	745
200	208·4	552	605	200	299·3	447	637
220	238·6	550	611	220	322·3	422	595
240	267·2	510	607	240	343·5	384	559
260	293·2	467	597	260	362·7	350	539
280	317·8	—	587	280	379·8	—	515
			$K = 603$				$K = 598$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **87**, 692 (1914); **87**, 213 (1915).

Die Auflösung des Zinks in $^1/_1$ norm. Schwefelsäure setzt im Versuch 3a mit einer Geschwindigkeit von 255 mm³ pro Minute ein (Tabelle 2), dann steigt die Lösungsgeschwindigkeit während 160 Minuten an und fällt dann ständig ab. Aber der Abfall der Lösungsgeschwindigkeit findet rascher statt, als es den Forderungen des Massenwirkungsgesetzes entspricht. Das äussert sich in der Tabelle 2 darin, dass die K-Werte nicht konstant bleiben (wie in der Tabelle 1), sondern nach Überwindung der Induktionsperiode ständig abnehmen.

Man kann diese Tatsache in der Weise formulieren, dass man sagt: die maximale Aktivität der Zinkplatte nimmt während des Versuchs ab. Zum Teil rührt das daher, dass der Kupferniederschlag an der Zinkoberfläche nicht fest haftet und beim Rühren Kupferteilchen von der Oberfläche herunterfallen. Dadurch wird die Zahl der Lokalelemente verringert.

Dass aber bei Verringerung der Aktivität des Zinks noch andere Faktoren mitspielen, geht aus folgendem Versuch hervor. Die in den Versuchen 3a und 4a mit Kupferniederschlag belegten Zinkplatten wurden nach dem Abschluss der Versuche aus der Schwefelsäure herausgenommen und über Nacht in destilliertem Wasser stehen gelassen. Am folgenden Tage wurden sie in frischer $^1/_1$ norm. Schwefelsäure ohne Zusatz des Katalysators gelöst.

Jetzt begann die Auflösung mit einer viel geringeren Geschwindigkeit als zu Ende des vorigen Versuchs, und die Konstante nahm ständig ab. Die Zinkplatte hatte beim Stehen in destilliertem Wasser einen grossen Teil ihrer Aktivität verloren. Ähnliche Resultate wurden auch bei grösseren Konzentrationen des Kupfersulfats erhalten. Es sind Versuche angestellt worden, in welchen die Konzentration des Kupfersulfats 0·002 und 0·01 Mole im Liter betrug. Der Verlauf der Reaktion war ähnlich wie in den Versuchen 3 und 4 (Tabelle 2). Ihr Ergebnis lässt sich folgendermassen zusammenfassen.

Die Auflösung des Zinks beginnt mit einer geringen Geschwindigkeit, deren Wert im Laufe des Versuchs, infolge der fortschreitenden Vermehrung der Zahl der niedergeschlagenen Kupferpartikeln, steigt. Ist sämtliches Kupfer aus der Lösung niedergeschlagen, so hat die Lösungsgeschwindigkeit ihren Maximalwert erreicht (Induktionsperiode). Im weiteren Verlauf des Auflösungsvorgangs fällt die Lösungsgeschwindigkeit rasch ab: einerseits infolge der Abnahme der Konzentration der Säure (in Anlehnung an das Massenwirkungsgesetz), anderseits infolgedessen, dass ein Teil des Kupfers von der Platte losgelöst wird. Der zweite Umstand ruft eine stetige Abnahme der Geschwindig-

keitskonstante hervor, welche sich in um so stärkerem Masse geltend macht, je grösser die Masse des niedergeschlagenen Kupfers war. Taucht man aber die mit Kupfer beschlagene Zinkplatte in frische, kupferfreie Schwefelsäure ein, so löst sie sich langsamer auf als zuvor, und der Abfall der Geschwindigkeitskonstante schreitet weiter fort.

Als praktisches Ergebnis der in diesem Abschnitt behandelten Versuche kann man folgendes anführen: es lässt sich mit verdünnteren Lösungen des Katalysators eine bessere Übereinstimmung der Konstanten erwarten als mit konzentrierteren Lösungen. Aus diesem Grunde sind in folgenden Versuchen Konzentrationen des Katalysators von 0·001 Mol und weniger pro Liter der Säure verwendet worden.

In grösserer Verdünnung ist der Einfluss der Konzentration beim Nickel untersucht worden. Die katalytische Wirkung des Nickelchlorids auf die Lösungsgeschwindigkeit des Zinks in $^1/_2$ norm. Salzsäure wurde im Konzentrationsbereich von 0·0001 Grammatom *Ni* bis 0·001 Grammatom *Ni* im Liter untersucht. Die Umdrehungsgeschwindigkeit des Rührers betrug in diesen Versuchen 117 Umdrehungen in der Minute. Wie die Versuche zeigten, übt Nickel in einer Verdünnung von 0·0001 Grammatom im Liter einen bemerkbaren Einfluss auf die Lösungsgeschwindigkeit des Zinks aus. Da das Volum der nickelhaltigen Lösung in diesen Versuchen je 200 cm³ betrug bei einer durchschnittlichen Oberfläche der Zinkplatte von 1·368 cm², so war die Menge des auf der Zinkplatte niedergeschlagenen Nickels nicht grösser als $\frac{58{\cdot}7 \cdot 200}{10000 \cdot 1000 \cdot 1{\cdot}368} = 0{\cdot}000858$ g *Ni* pro cm².

Es lässt sich mit Sicherheit annehmen, dass das Nickel in noch geringeren Mengen einen beschleunigenden Einfluss auf die Lösungsgeschwindigkeit des Zinks ausüben wird, wobei freilich die Induktionsperiode sich noch mehr ausdehnen, die Geschwindigkeitskonstante sich aber verringern wird. Man könnte daher wirklich in diesem Fall die schon früher ausgesprochene Ansicht bestätigt finden, dass die Auflösung des „reinen" Zinks in verdünnten Säuren durch die katalytische Wirkung der geringen Verunreinigungen derselben hervorgerufen wird[1]).

Es wurden dann einige Versuche bei wechselnder Konzentration des Nickelchlorürs angestellt.

Als Beispiel führen wir eine vollständige Versuchsreihe an, in welcher die Konzentration des Nickelchlorürs 0·001 Mol im Liter betrug (Tabelle 3).

---

[1]) M. Centnerszwer und Is. Sachs, Zeitschr. f. physik. Chemie **92**, 580 (1918).

Tabelle 3.

Auflösung des reinen Zinks in $^1/_2$ norm. HCl in Gegenwart von Nickel. Konzentration des $NiCl_2$ = 0·001 Mol im Liter. Volumen der Säure = 200 cm³. Umdrehungszahl = 117 pro Minute.

Versuch 51 Durchmesser der Zn-Platte = 1·10 cm				Versuch 52 Durchmesser der Zn-Platte = 1·17 cm			
t Minuten	v cm³	$\frac{\Delta v}{\Delta t} \cdot 10^3$	K	t Minuten	v cm³	$\frac{\Delta v}{\Delta t} \cdot 10^3$	K
20	3·3	205	—	20	2·8	153	—
40	7·6	289	—	40	7·2	260	—
60	14·4	411	—	60	13·7	335	—
80	23·1	516	—	80	21·8	409	—
100	34·8	653	—	100	31·4	507	—
120	48·0	800	—	120	43·8	637	—
140	64·8	974	—	140	59·4	805	—
160	85·2	1211	—	160	78·4	1009	—
180	110·8	1489	—	180	102·7	1214	—
200	141·1	1721	—	200	130·3	1377	—
220	177·2	2005	—	220	161·2	1493	—
240	216·0	2074	—	240	195·5	1661	—
260	255·6	2084	—	260	231·5	1730	—
280	295·5	2126	—	280	269·6	1814	—
300	335·6	2063	—	300	309·2	1814	—
320	373·9	1926	5920	320	348·2	1865	5135
340	410·3	1900	5889	340	388·5	1842	5350
360	445·5	1811	5927	360	427·7	1763	5480
380	478·6	1705	5932				
			K = 5917				K = 5321

Der amorphe Niederschlag des Nickels haftet fest an der Platte und bedeckt sie mit einer gleichmässigen schwarzen Schicht. In der Auflösungsgeschwindigkeit sind nur geringe Schwankungen bemerkbar.

Zum Schluss seien noch die Resultate zweier Versuchsreihen angeführt, welche mit Arsen als Katalysator ausgeführt wurden und zwar mit 0·0001 Grammatom und mit 0·001 Grammatom As per Liter. In diesen Versuchen wurde Arsentrioxyd („Kahlbaum") verwendet, dessen genau gewogene Menge in $^1/_2$ norm. Salzsäure aufgelöst wurde. Das Präparat löste sich in der Säure langsam aber vollkommen. Die Lösung blieb nach Beendigung des Versuchs klar. Der Niederschlag haftete fest an der Zinkplatte. Die Resultate der Versuche mit Arsen sind in der Tabelle 4 enthalten. Aus diesen Versuchen geht hervor, dass Arsen in gelöster Form eine starke katalytische Wirkung ausübt, während dasselbe Element in der Legierung mit Zink die Auflösung des letzteren nur wenig beschleunigt[1]). Der scheinbare Widerspruch kann in der

[1]) Centnerszwer, Zeitschr. f. physik. Chemie **92**, 564 (1918); Vondráček und Izák-Križko, Rec. Trav. Chim. d. Pays-Bas (4) **44**, 383 (1925).

Weise erklärt werden, dass Arsen mit Zink ein Arsenid (As_2Zn_3) bildet und dieses in Säuren Arsenwasserstoff entwickelt, während aus einer Lösung Arsen am Zink niedergeschlagen wird.

Ist die Theorie der Lokalelemente richtig, so muss es für jeden Katalysator eine maximale Konzentration geben, oberhalb deren keine Vergrösserung der katalytischen Wirkung mehr eintreten kann. Dann ist die gesamte Oberfläche der Zinkplatte gleichmässig mit dem Niederschlag des edleren Metalls bedeckt, so bewirkt ein noch grösserer

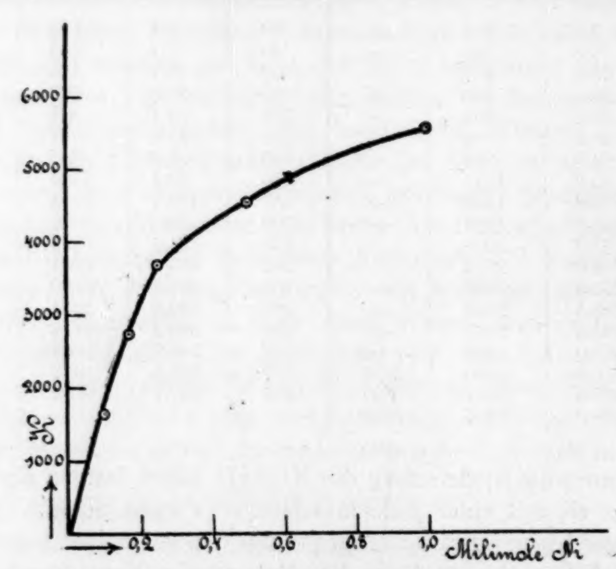


Fig. 1. Abhängigkeit der Werte der Geschwindigkeitskonstante K von der Konzentration des Nickelchlorids in der Lösung.

Zusatz des Katalysators keinen Einfluss mehr, weil er sowieso keine neuen Lokalelemente mehr bilden und daher auch nicht mehr die Geschwindigkeit der Wasserstoffentwicklung vergrössern kann.

Sieht man sich von diesem Gesichtspunkt aus die für das Kupfersulfat in der Tabelle 4 mitgeteilten Zahlen an, so folgt aus ihnen, dass der Wert der „Konstante“ allerdings einem Endwert zuzustreben scheint, jedoch ist dieser Endwert auch in einer 0·01 norm. $CuSO_4$-Lösung scheinbar noch nicht erreicht. Und ähnliche Ergebnisse folgen aus den mit Nickel und Arsen ausgeführten Versuchen, deren Geschwindigkeitskonstanten und Induktionsperioden in der Tabelle 4 übersichtlich zusammengestellt sind. Die Abhängigkeit der Geschwindigkeits-

konstante von der Konzentration des zugesetzten Katalysators ist für das Nickel in der Fig. 1 graphisch veranschaulicht. Man ersieht ohne weiteres aus der Figur, dass bei kleinen Konzentrationen — etwa unterhalb 0·00025 Grammatom Nickel im Liter — die Lösungsgeschwindigkeit proportional der Konzentration des Katalysators sich verändert (also auch direkt proportional der Anzahl der gebildeten Lokalelemente bleibt). Von da ab bleibt die Zunahme der Geschwindigkeit hinter der Zunahme des Katalysators zurück und nähert sich einem Endwert, welcher für Nickel als Katalysator in der Nähe von 6000 zu liegen scheint.

Tabelle 4. Zusammenstellung der Konstanten.

Konzentration des Katalysators in Grammatom	*Cu*		*Ni*		*As*	
	Induktion in Min.	Konstante	Induktion in Min.	Konstante	Induktion in Min.	Konstante
0·0001	—	—	1020	1637	340	1900
0·000166	—	—	—	2728	—	—
0·00025	—	—	420	3676	—	—
0·0005	—	—	390	4557	—	—
0·001	180	600	300	5619	200	2946
0·002	160	1059	—	—	—	—
0·01	100	1518	—	—	—	—

6. Einfluss der Oberfläche der Zinkplatten.

Findet die Auflösung eines Metalls an einer homogenen Oberfläche statt, so wird die Auflösungsgeschwindigkeit der Grösse der Oberfläche der Metallplatte proportional sein, und die Grösse der Konstante [in deren Berechnung nach Formel (3) die Oberfläche einbegriffen ist] von der Oberfläche unabhängig. Aber anders verhält sich die Sache beim Zusatz des Katalysators. Da wir angenommen haben, dass die Lösungsgeschwindigkeit proportional der Zahl der Lokalelemente sein soll, letztere aber nur von der absoluten Menge des zugesetzten Katalysators abhängt (vorausgesetzt, dass es sich in jedem Fall um dieselbe Grösse der abgesetzten Partikeln handelt), so muss bei grösserer Oberfläche des Zinks die nach der Formel (3) [bzw. nach der Formel (4)] berechnete Konstante K kleiner ausfallen als bei kleinerer Oberfläche. Die in der Tabelle 5 mitgeteilten Ergebnisse der Versuche, welche mit verschiedenen Metalloberflächen ausgeführt wurden, bestätigen diese Folgerung.

Tabelle 5. Einfluss der Oberfläche der Zinkplatte auf die Lösungskonstante.

Katalysator	Oberfläche in cm²	Menge des Niederschlags pro cm²: m in Grammatom	Induktionsperiode in Minuten	Konstante *K*	$\frac{K}{m}$
Cu	1·039	0·000193	125	1981	$10285 \cdot 10^3$
in H_2SO_4	2·378	0·000084	45	1255	$14920 \cdot 10^3$
Ni	0·933	0·000278	340	5856	$29280 \cdot 10^3$
in *HCl*	2·545	0·000079	320	3761	$18805 \cdot 10^3$

Aus der in der Tabelle 5 gegebenen Zusammenstellung der mit verschiedenen Zinkoberflächen erhaltenen Resultate folgt:

1. dass bei grösserer Oberfläche der Metallplatte die Induktionsperiode kürzer ausfällt;
2. dass bei grösserer Oberfläche die Konstante kleiner wird;
3. dass das Verhältnis der Konstante zur Dichtigkeit des Niederschlags (d. h. zur Anzahl der „Lokalelemente" pro Quadratzentimeter) der Grössenordnung nach unverändert bleibt.

In Berücksichtigung dieser Ergebnisse wurden die nachfolgenden vergleichenden Versuche unter annähernd gleichen Verhältnissen, d. h. bei gleichen Oberflächen der angewandten Zinkplatten angestellt.

7. Vergleichende Untersuchung verschiedener Katalysatoren in $^1/_2$ norm. Salzsäure.

Zieht man die bekannte Spannungsreihe der Metalle in Betracht[1]), so lässt sich voraussehen, dass nur diejenigen Metalle zur Bildung von Lokalelementen mit Zink geeignet sein können, deren absolutes Potential positiver ist, als dasjenige des Zinks. In der Tat haben wir uns davon überzeugt, dass sowohl die Alkalimetalle wie auch die Erdalkalimetalle auf die Lösungsgeschwindigkeit des reinen Zinks keinen Einfluss ausüben. Dasselbe lässt sich auch vom Magnesium, Aluminium, Mangan und Cerium sagen, welche in der Form ihrer Chloride angewandt, absolut keine Beschleunigung der Auflösung des reinen Zinks in Säuren ergaben. Eine sehr geringe Beschleunigung der Reaktion zeigten Urantetrachlorid und Thoriumtetrachlorid. Doch konnten die Erscheinungen wegen der Kleinheit der beobachteten Wirkungen nicht quantitativ untersucht werden. Ganz ohne Wirkung scheint auch das Vanadium zu sein, welches in Form der Metavanadinsäure untersucht wurde.

[1]) Le Blanc, Elektrochemie, S. 263 (1922).

Wenn somit die negative Seite der Forderungen der Theorie der Lokalelemente vom Experiment bestätigt wird, dass nämlich kein Metall, dessen Lösungstension grösser als diejenige des Zinks ist, einen katalytischen Einfluss auf seine Auflösung in Säuren ausüben darf, so kann nicht umgekehrt gefolgert werden: dass alle Metalle mit einer kleineren Lösungstension, auch wenn sie auf der Zinkoberfläche niedergeschlagen werden, die Lösungsgeschwindigkeit des Zinks erhöhen. Offenbar spielt hier die Überspannung des Wasserstoffs an dem betreffenden Metall eine ausschlagende Rolle, worauf schon Ericson-Aurén und Palmaer in ihren Untersuchungen Rücksicht genommen haben[1]. Doch lassen wir die Tatsachen sprechen.

Chrom, als Chromisulfat der $^1/_2$ norm. Schwefelsäure zugesetzt, übt auf die Lösungsgeschwindigkeit des Zinks gar keinen Einfluss aus, da es sich auf dem Zink nicht ausscheidet.

Der Einfluss des Eisens ist äusserst gering. Das liegt aber daran, dass sich das Eisen aus schwefelsaurer oder salzsaurer Lösung ausserordentlich langsam am Zink ausscheidet. Dadurch wird die „Induktionsperiode“ ausgedehnt und die maximale Geschwindigkeit erst nach einigen Tagen erreicht.

Das Cadmium scheidet sich kristallinisch ab, scheint jedoch die Lösung des Zinks zu verhindern.

Das Thallium verhält sich ebenso wie das Cadmium.

Blei bedeckt die Zinkplatte in schwefelsaurer Lösung mit einer vollständig glatten Metallschicht, welche die Auflösung zum Stillstand bringt[2].

Zinn verhält sich in salzsaurer Lösung ebenso wie Blei. Die Wasserstoffentwicklung findet nur an wenigen Stellen statt. An einer Stelle wurde die Zinndecke zerrissen, und dort konnte man eine lebhafte Wasserstoffentwicklung beobachten.

Quecksilber verhinderte gänzlich die Auflösung des Zinks, indem es seine Oberfläche amalgamierte, wie das schon von altersher bekannt ist.

Wir gehen nun weiter zur Darlegung der Versuche, welche mit positiv wirkenden Katalysatoren ausgeführt wurden, und zwar führen wir die Versuche in aufsteigender Ordnung der katalytischen Wirkung der untersuchten Metalle an. Zur Lösung des Zinks wurde in

---

[1] Zeitschr. f. anorg. Chemie **18**, 83 (1898); **27**, 209 (1901); Zeitschr. f. physik. Chemie **39**, 1 (1902); **45**, 182 (1903); **56**, 689 (1906).

[2] Dasselbe Resultat fanden auch Vondráček und Izák-Križko, Rec. Trav. Chim. d. Pays-Bas (4) **44**, 376 (1925).

diesen Versuchen $^1/_2$ norm. Salzsäure verwendet. Der Durchmesser der untersuchten Zinkplatten schwankte um 1·2 cm herum.

Am schwächsten ist die positive katalytische Wirkung beim Wismut und Antimon. Beim Wismut ist die Induktionsperiode sehr kurz (90 Minuten) und noch kürzer ist sie beim Antimon. Im letzten Fall ist die maximale Lösungsgeschwindigkeit nach 10 Minuten erreicht. Aber der Niederschlag haftet sehr locker, und infolgedessen fällt stetig der Wert der Geschwindigkeitskonstante.

Eine noch grössere Tendenz zum Abfallen besitzt Kupfer, auf dessen katalytische Eigenschaften wir schon im vorigen Abschnitt hingewiesen haben.

Cobalt haftet recht fest an der Zinkoberfläche. Dementsprechend bleiben die Werte der Konstante im Laufe einer Versuchsreihe unveränderlich. Aber die Induktionsperiode ist sehr lang und dehnte sich in den Versuchen mit diesem Element bis 360 Minuten aus.

Gold wird aus der Lösung durch Zink nur sehr langsam verdrängt. Nach 3 Stunden ist die gelbliche Farbe der Lösung noch sichtbar, und nach 5 Stunden lässt sich in der Lösung das Gold mit Hilfe von Zinnchlorür nachweisen. Trotzdem haftet es an der Platte sehr schlecht. Seine katalytische Wirkung ist indessen recht stark.

Ein Versuch mit einer kolloiden Goldlösung (durch Reduktion des Goldchlorids mit Resorzin hergestellt) ergab negative Resultate, wahrscheinlich aus dem Grunde, weil das Resorzin und Soda, welche zur Reduktion der Goldchloridlösung verwendet waren, durch die Dialyse nicht vollständig entfernt wurden.

Nickel als Katalysator ist schon im früheren Abschnitt behandelt worden.

Die stärkste katalytische Wirkung kommt dem Platin zu. Das aus der platinchloridhaltigen Lösung niedergeschlagene Metall haftet aber an der Zinkplatte sehr schlecht. Nach Beendigung des Versuchs sieht man den grössten Teil des niedergeschlagenen Platins auf dem Boden des Gefässes liegen. Ein Teil davon bleibt in der Säure fein suspendiert, so dass die Lösung eine grau-bläuliche Farbe angenommen hat, welche derjenigen einer kolloiden Platinlösung ähnelt. Dementsprechend fallen die Werte der Konstante stetig ab. Die Resultate einer Versuchsreihe, welche mit einer $^1/_{10000}$ norm. kolloiden Platinlösung ausgeführt wurde, sind schon in der Tabelle 1 angeführt worden. Sie erweisen eine viel bessere Übereinstimmung und eine befriedigende Konstanz der K-Werte.

Wir untersuchten dann noch das Molybdän und das Wolfram, und zwar in der Form ihrer höchsten Oxydationsstufen: der Molybdate und der Wolframate.

Ammoniummolybdat wirkt sehr stark katalytisch. Hierbei färbt sich die Lösung durch Zusatz des Molybdats zunächst grün, dann blau und zuletzt braun, offenbar infolge der stufenweisen Reduktion zu MoO_2. Selbstverständlich kommt es hierbei nicht zur Ausscheidung des Metalls: im Gegenteil, die Lösung bleibt ganz klar und nimmt nach dem Versuch eine orangegelbe Farbe an, und nur ein geringer schwarzer Niederschlag ist auf der Scheibe bemerkbar. Trotzdem steigt die Reduktionsgeschwindigkeit langsam aber regelmässig und scheint nach etwa 10 Stunden den Höchstwert erreicht zu haben.

Noch stärker ist die Wirkung des Ammoniumwolframats auf die Lösungsgeschwindigkeit des Zinks. Bei der Entwicklung des Wasserstoffs scheiden sich tiefblaue Flocken von W_2O_5 aus, welche nach der Beendigung der Reaktion eine weisse Farbe annehmen (wahrscheinlich infolge einer Oxydation zu WO_3). Auf der Zinkplatte war auch in diesem Fall eine dünne Schicht eines schwarzen Niederschlags bemerkbar.

Ebenso wie das Ammoniumwolframat wirkt auch das Wolframhexachlorid WCl_6, obgleich es durch Wasser hydrolysiert wird, wobei ein blauer flockiger Niederschlag entsteht.

Die katalytische Wirkung der Molybdate und Wolframate zeigte insofern ein eigenartiges Gepräge, als hier keine vollständige Reduktion des Katalysators und keine Abscheidung des Fremdmetalls auf der Zinkplatte stattgefunden hatte. Trotzdem war eine bedeutende Beschleunigung der Reaktion unleugbar. Offenbar trat hier der oxydative Charakter der untersuchten Katalysatoren als massgebender Faktor auf. Durch die letzten Experimente angeregt, versuchten wir, ob nicht andere Verbindungen von ähnlichem Charakter ähnliche Wirkung ausüben.

Als Beispiel wählten wir das Kaliumpermanganat, also die höchste Oxydationsstufe des Mangans, dessen zweiwertige Salze (Manganchlorid, bzw. Mangansulfat), wie wir vorher erwähnt haben, keinen katalytischen Einfluss ausüben. Unser Erwarten wurde im vollen Masse bestätigt: durch einen geringen Zusatz von $KMnO_4$ wurde eine merkliche Beschleunigung der Auflösung des Zinks in Säuren hervorgerufen, wobei sich die Lösung rasch entfärbte. Es ist ersichtlich, dass der katalytische Einfluss des Permanganats seiner oxydierenden Wirksamkeit zuzuschreiben ist. Wie man sich den Mecha-

nismus der Katalyse in diesen Fällen vorzustellen hat, ist schwer zu sagen.

Wir beschränken uns hier darauf, eine Zusammenstellung der beobachteten Induktionsperioden und der berechneten Geschwindigkeitskonstanten für die von uns untersuchten Salze zu geben und behalten uns vor, die ausführlichen Tabellen demnächst in den Annalen der Lettländischen Universität zu veröffentlichen.

Tabelle 6.

Katalysator	Konzentration des Katalysators in Molen im Liter	Konzentration der HCl	Volum der Säure in cm³	Induktionsperiode in Minuten	Geschwindigkeitskonstante
$TlNO_3$	nicht bestimmt	$^1/_2$ norm.	200	—	0
$CeCl_3$	0·001	"	200	—	0
$CrCl_3$	0·001	"	200	—	0
$PbCl_2$	gesättigt	"	200	—	0
$SnCl_2$	0·001	"	200	—	$>$ 50
$FeCl_2$	0·001	"	200	—	$>$ 139
$BiCl_3$	0·001	"	200	90	747
$SbCl_3$	0·001	"	200	$<$20	735
$CuCl_2$	0·001	"	200	120	1197
$CoCl_2$	0·001	"	200	360	2974
$AuCl_3$	0·001	"	200	70	4243
$NiCl_2$	0·001	"	200	320	5750
$PtCl_4$	0·001	"	200	40	7599
$(NH_4)_2MoO_4$	0·001	"	200	540	2034
$(NH_4)_2WO_4$	0·001	"	200	140	3688

Es ergibt sich folgende Reihenfolge der katalytischen Wirkung der untersuchten Metalle:

$$Bi \rightarrow Sb \rightarrow Cu \rightarrow [Mo] \rightarrow Co \rightarrow [W] \rightarrow Au \rightarrow Ni \rightarrow Pt.$$

8. Lösungsversuche in $^1/_2$ norm. Schwefelsäure.

Parallel mit den im vorigen Abschnitt beschriebenen Versuchen in $^1/_2$ norm. Salzsäure wurden Versuche mit denselben Katalysatoren in $^1/_2$ norm. Schwefelsäure ausgeführt. Wie sich erwarten liess, waren sowohl der allgemeine Charakter der katalytischen Erscheinungen wie auch die Reihenfolge der Geschwindigkeitskonstanten in beiden Säuren dieselben. Neu hinzugekommen ist das Silber, dessen Chlorid in Wasser zu wenig löslich ist, um auf die katalytische Wirkung quantitativ untersucht zu werden.

Bleisulfat wurde in gesättigter Lösung untersucht. In Übereinstimmung mit früheren Versuchen mit Zinkbleilegierungen hat sich erwiesen, dass Blei die Auflösung des Zinks nicht nur nicht beschleunigt (wie frühere Autoren behauptet haben), sondern dieselbe im Gegenteil vollständig lähmt.

Silbersulfat wird durch das Zink vollständig reduziert, aber der Silberniederschlag haftet nur locker an der Zinkplatte, und ein grosser Teil des Silbers fällt auf den Boden der Reaktionsflasche herunter. Ein ständiges Fallen der K-Werte lässt sich beobachten.

Für das Antimon ist auch in Schwefelsäure die ausserordentlich kurze Induktionsperiode charakteristisch, die wir in Salzsäure schon beobachtet haben. In der Tat liess sich ihre Dauer nicht genau feststellen, da die maximale Lösungsgeschwindigkeit schon nach 20 Minuten überschritten war. Im übrigen haftet das Antimon in Schwefelsäure noch schlechter an der Zinkplatte als in Salzsäure. Daher ein stetiger Rückgang der K-Werte, welche in diesem Fall nur einen aproximativen Wert haben.

Über Versuche mit Kupfersulfat ist schon im Abschnitt 5 berichtet worden.

Cobalt und Nickel scheiden sich aus den schwefelsauren Lösungen ihrer Salze in dichten, gut haftenden Niederschlägen aus und gaben im allgemeinen sehr gute Konstanten.

Die in der Schwefelsäure erhaltenen Mittelwerte der Konstanten, welche die katalytische Wirksamkeit verschiedener Metalle charakterisieren, sind in der Tabelle 7 zusammengestellt.

Tabelle 7.

Katalysator	Konzentration des Katalysators in Grammatom. d. Metalls	Konzentration des H_2SO_4	Volum der H_2SO_4 in cm^3	Induktionsperiode in Minuten	Geschwindigkeitskonstante
$Cr_2(SO_4)_3$	0·001	1/2 norm.	200	—	0
$FeSO_4$	0·001	„	200	—	0
$PbSO_4$	gesättigt	„	200	—	0
Ag_2SO_4	0·001	„	200	100	643
$Sb_2(SO_4)_3$	0·001	„	200	<20	1272
$CuSO_4$	0·001	„	200	105	1953
$CoSO_4$	0·001	„	200	220	1994
$NiSO_4$	0·001	„	200	177	3656

Es ergibt sich folgende Reihenfolge der Wirksamkeit der untersuchten Katalysatoren in $^1/_2$ norm. Schwefelsäure:

$$Sb \rightarrow Ag \rightarrow Cu \rightarrow Co \rightarrow Ni.$$

Diese Reihenfolge fällt mit derjenigen zusammen, welche wir im vorigen Abschnitt in der Salzsäure festgestellt hatten (vgl. S. 430).

9. Einiges über die „Konstanten" der Lösungsgeschwindigkeit.

Als allgemeine Folgerung aus dem gewonnenen Zahlenmaterial ergibt sich, dass jeder Katalysator eine bestimmte Geschwindigkeit der Auflösung des Zinks in Salz- bzw. Schwefelsäure bewirkt, und dass die Grösse seiner Wirksamkeit durch eine bestimmte Konstante charakterisiert wird, welche nach der Formel von Boguski (S. 418) berechnet werden kann. Im übrigen ist der numerische Wert der Konstante abhängig

1. vom Charakter des auf der Zinkplatte erzeugten Metallniederschlags, insbesondere von der Grösse der abgesetzten Partikeln und von ihrer Haftbarkeit am Zink;
2. von der Grösse der Zinkoberfläche, welche die Anzahl der gebildeten Lokalelemente beeinflusst, wie das im Abschnitt 6 auseinandergesetzt worden ist;
3. von der Menge des hinzugefügten Katalysators, bzw. von dem Verhältnis der Menge des Katalysators zur Oberfläche des Zinks (Abschnitt 5);
4. von der Rührgeschwindigkeit, deren Steigerung ein der Umdrehungsanzahl des Rührers proportionales Anwachsen der Reaktionsgeschwindigkeit hervorzurufen scheint;
5. von der Dicke der „Grenzschicht", welche ausser durch die Rührgeschwindigkeit noch durch die Beschaffenheit des erzeugten Metallniederschlags beeinflusst wird.

Es ist klar, dass es nicht leicht fällt, alle diese Umstände ganz konstant zu halten, um vergleichbare Werte der Konstanten zu gewinnen.

Daher ist nicht verwunderlich, dass die von uns in den vorigen Abschnitten mitgeteilten Konstanten sowohl innerhalb eines Versuchs wie auch in parallelen Versuchen untereinander Abweichungen bis 20% zeigen. Aber zum Vergleich der Wirksamkeit einzelner Katalysatoren ist das vorliegende Material geeignet, und insbesondere lassen sich aus den gewonnenen Konstanten Schlüsse ziehen, welche als Prüfstein der Theorie der Lokalelemente verwertbar erscheinen. Nach

Ericson-Aurén und Palmaer[1]) wird die Lösungsgeschwindigkeit des Zinks in Gegenwart eines Fremdmetalls durch die Spannungsdifferenz des Zinks gegen Wasserstoff, vermindert um die Überspannung des Wasserstoffs an dem betreffenden Metall, bestimmt. Die Werte der Überspannungen in der von uns gewählten Anordnung mussten besonders bestimmt werden. Wir werden auf den Vergleich unserer Versuchsergebnisse mit der Theorie von Ericson-Aurén und Palmaer in der folgenden Arbeit eingehen.

10. Die Induktionsperiode.

Die Abscheidung des katalysierenden Metalls auf der Zinkoberfläche findet nicht momentan statt, sondern beansprucht eine bestimmte Zeit. Wie in einer früheren Arbeit gezeigt wurde[2]), folgt die Geschwindigkeit dieses Vorgangs dem allgemeinen Gesetz der heterogenen Reaktionen:

$$\frac{dx}{dt} = K_1 \cdot F(M - x), \tag{5}$$

wo M = Konzentration des katalysierenden Metalls in Grammatomen im Kubikzentimeter, x = die zur Zeit t ausgeschiedene Menge des Metalls pro Kubikzentimeter und F = Oberfläche der *Zn*-Platte. K_1 ist eine Konstante, deren Wert von der Natur des sich niederschlagenden Metalls abhängt. Theoretisch ist die Zeit, welche nötig ist um das zugesetzte Metall vollständig auszufällen, unendlich lang. Tatsächlich sind es aber zwei Faktoren, welche im Lösungsprozess gegeneinander spielen: 1. Vergrösserung der Zahl der Lokalelemente (welche theoretisch bis zur Zeit $t = \infty$ dauern soll) und 2. Verminderung der Konzentration der Säure (welche die Lösungsgeschwindigkeit verkleinert). Ausserdem kann noch der Abfall des Niederschlags von der Platte eine Verringerung der Lösungsgeschwindigkeit bewirken, wie das oftmals in den vorher beschriebenen Versuchen festgestellt wurde.

Nehmen wir von dem letzten Umstand vorläufig Abstand, so wird die maximale Lösungsgeschwindigkeit dann erreicht werden, wenn die beiden entgegengesetzten Einflüsse sich gerade gegenseitig aufheben. In diesem Moment ist das Ende der Induktionsperiode erreicht, und die Lösungsgeschwindigkeit bleibt in einem kurzen Zeitintervall konstant. Bleibt nach Überschreitung dieses Zeitintervalls die

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **39**, 1 (1902); **45**, 182 (1903); **56**, 689 (1906).

[2]) M. Centnerszwer und J. Drucker, Journ. de chimie physique **13**, 196 (1915).

Menge des Niederschlags praktisch unverändert, so tritt das Gesetz von Boguski in Kraft. Fährt aber die Niederschlagsmenge auch nach dieser Zeit fort zu wachsen, so wird die „Konstante" der Lösungsgeschwindigkeit noch eine Zeitlang zunehmen. Bröckelt hingegen nach der Überschreitung der maximalen Lösungsgeschwindigkeit ein Teil des Niederschlags ab, so wird man mit einer Abnahme der Konstante rechnen müssen. Wir haben in den vorher beschriebenen Versuchen alle drei Fälle zu beobachten Gelegenheit gefunden.

Mathematisch lässt sich die Dauer der Induktionsperiode in folgender Art berechnen.

Durch Integration der Gleichung (5) erhalten wir:

$$t = \frac{\ln M - \ln (M - x)}{K_1 \cdot F}. \tag{6}$$

Andererseits erhalten wir für die Lösungsgeschwindigkeit des Zinks eine Beziehung wie folgt:

$$-\frac{dC}{dt} = K_2 \cdot x \cdot F \cdot C. \tag{7}$$

Für die maximale Geschwindigkeit gilt dann:

$$\frac{d^2C}{dt^2} = \left(C\frac{dx}{dt} + x\frac{dC}{dt}\right) K_2 F = 0.$$

Setzen wir für $\frac{dx}{dt}$ und $\frac{dC}{dt}$ ihre Werte aus den Gleichungen (5) und (7) ein, so erhalten wir: $K_2 x^2 + K_1 x - K_1 M = 0$; und setzen wir $\frac{K_1}{K_2} = 2L$, dann wird

$$x = -L + \sqrt{L^2 + 2LM}. \tag{8}$$

Sind K_1 (die Konstante der Metallabscheidung) und K_2 (die Konstante der Lösungsgeschwindigkeit) bekannt, so lässt sich durch Einsetzen von x in die Gleichung (6) die Dauer der Induktionsperiode rechnerisch ermitteln. Im gegebenen Fall begnügen wir uns mit einigen allgemeinen Schlussfolgerungen aus den Gleichungen (6) und (8).

Vor allen Dingen ersehen wir aus Gleichung (6), dass die Induktionsperiode umgekehrt proportional der Oberfläche des Zinks sein muss, — ein Resultat, welches durch die in der Tabelle 5 (S. 426) mitgeteilten Zahlen qualitativ bestätigt wird.

Durch Einsetzen von x in die Gleichung (6) erhalten wir

$$t = \frac{\ln M - \ln (M + L - \sqrt{L^2 + 2LM})}{K_1 F}. \tag{9}$$

Steigt nun die Menge des Katalysators M bei sonst gleichen Bedingungen, so muss die Dauer der Induktionsperiode, wie aus der Betrachtung der Gleichung (9) hervorgeht, kleiner werden. Auch diese Folgerung befindet sich in Übereinstimmung mit den Tatsachen, welche im Abschnitt 5 mitgeteilt wurden (vgl. Tabelle 4, S. 425).

11. Einfluss kolloider Stoffe auf die Lösungsgeschwindigkeit des Zinks.

N. Friend hat gefunden, dass verschiedene organische Kolloide, wie Agar-Agar, Dextrin u. a. einen schützenden Einfluss bei der Auflösung des Zinks, Stahls und Bleis, sowohl in Wasser wie in Säure- und Salzlösungen ausüben[1]). Seine Versuche ergaben, dass die Schutzwirkung der absorbierten Menge des Kolloids proportional ist. Für die Schutzwirkung gilt nach Friend die Beziehung

$$x = K\sqrt[n]{C},$$

worin C die Konzentration des Kolloids in Lösung, K und n konstante Grössen bedeuten.

Tabelle 8.

Auflösung des reinen Zinks in Gegenwart von Ni und kolloiden Stoffen. Konzentration des Ni = 0·001 Grammatom im Liter. Volum der Lösung = 200 cm³. Umdrehungszahl = 117 pro Minute.

Zeit t in Min.	Versuch 69 ohne Zusatz des Kolloids $D = 1{\cdot}11$ cm		Versuch 35 0·1% Gelatine $D = 1{\cdot}26$ cm		Versuch 33 0·1% Agar-Agar $D = 1{\cdot}8$ cm		Versuch 34 0·1% Agar-Agar aufgekocht $D = 1{\cdot}17$ cm		Versuch 39 0·1% Stärke $D = 1{\cdot}1$ cm	
	v_0	$\frac{\Delta v}{\Delta t} \cdot 10^3$	v_0	$\frac{\Delta v}{\Delta t} \cdot 10^3$	v_0	$\frac{\Delta v}{\Delta t} \cdot 10^3$	v_0	$\frac{\Delta v}{\Delta t} \cdot 10^3$	v_0	$\frac{\Delta v}{\Delta t} \cdot 10^3$
40	6·2	165	1·1	12	1·1	8	0·7	23	0·7	37
80	16·3	314	1·5	10	2·5	34	1·5	23	2·3	58
120	31·3	428	2·3	18	6·5	109	2·7	28	5·0	84
160	51·7	634	3·3	26	14·0	162	4·4	42	8·8	113
200	81·2	923	4·7	30	23·5	200	6·4		13·8	155
240	124·6	1283	6·2	36	34·8	223			20·6	203
280	180·8	1624	8·4	50					29·2	255
320	247·2	1800	11·2	70					39·8	290
360	321·1	1918	15·1	74						
400	398·6	2010	19·2	88						
440	474·2	1912	23·5	84						
480			28·2	108						
520			34·0	130						
560			41·1	134						
600			48·9	179						

[1]) N. Friend und Vallance, Journ. Chem. Soc. **121**, 466 (1922); N. Friend und J. S. Tidmus, Journ. Inst. Metals **33**, 19 (1925).

Unsere Versuche mit Gelatine, Agar-Agar und Stärke bestätigen die von Friend gemachten Beobachtungen und erweitern sie auf diejenigen Fälle, wo sich ein Metall unter dem katalytischen Einfluss eines anderen Metalls löst. Als Katalysator wurde in unseren Versuchen Nickel verwendet und zwar in einer Konzentration von 0·001 Grammatom im Liter.

Vergleicht man die Versuche mit Schutzkolloiden mit den in reiner Säure gewonnenen Ergebnissen, so sieht man, dass durch den Zusatz des Schutzkolloids der katalytische Einfluss des Nickels nicht völlig paralysiert wird. Aber die Induktionsperiode wird ausserordentlich ausgedehnt, und zwar dank dem Umstand, dass die Ausfällung des Nickels durch das Schutzkolloid stark verlangsamt, zum Schluss vielleicht in ihrem Verlauf vollständig gehindert wird.

Zusammenfassung.

1. Die Auflösung des Zinks in Säuren wird durch folgende Metalle beschleunigt:

$$Fe \rightarrow Ag \rightarrow Sb \rightarrow Bi \rightarrow Cu \rightarrow As \rightarrow Co \rightarrow Au \rightarrow Ni \rightarrow Pt,$$

deren Reihenfolge annähernd ihrer katalytischen Wirksamkeit entspricht.

2. Als unwirksam erwiesen sich *Tl*, *Cd*, *Sn* und *Pb*.

3. Als katalytisch wirksam erwiesen sich ferner einige Oxydationsmittel, welche durch Zink in der Form ihrer Oxyde ausgeschieden werden.

4. Die Auflösung des Zinks in Gegenwart eines Katalysators wird durch die Diffusionsgeschwindigkeit der Wasserstoffionen zur Metalloberfläche geregelt.

5. Die Vergrösserung der Konzentration des Katalysators ruft eine Steigerung der Lösungsgeschwindigkeit hervor. Die Lösungsgeschwindigkeit steigt bei kleinen Konzentrationen des Katalysators proportional der Menge des letzteren, bei grösseren Konzentrationen jedoch nähert sie sich einem Grenzwert.

6. Vergrösserung der Oberfläche des Zinks ruft eine Verminderung der Geschwindigkeitskonstante hervor. Daher erweist sich notwendig die Menge des Katalysators auf die Einheit der Oberfläche des sich lösenden Metalls zu beziehen.

7. Eine Formel zur Berechnung der Induktionsperiode ist abgeleitet worden, welche in ihren Folgerungen mit den Tatsachen übereinstimmt; insbesondere folgt aus ihr:

a) dass die Induktionsperiode umgekehrt proportional der Metalloberfläche ist;

b) dass die Dauer der Induktionsperiode bei steigender Konzentration des Katalysators verkürzt wird.

8. Durch Zusatz organischer kolloider Stoffe wird die Ausfällung des katalysierenden Metalls gehindert. Daher wird die Induktionsperiode ausserordentlich ausgedehnt und die Lösungsgeschwindigkeit des Zinks bedeutend verlangsamt.

Riga, Physik.-chem. Laboratorium der Universität Lettlands.
10. Oktober 1925.

Die Überspannungen des Wasserstoffs an fein verteilten Metallen und ihr Zusammenhang mit der katalytischen Wirkung der Metalle auf die Auflösung des Zinks.

Von

M. Centnerszwer und **M. Straumanis.**

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 13. 11. 25.)

Um den Zusammenhang zwischen der katalytischen Wirksamkeit der verschiedenen Metalle auf die Lösungsgeschwindigkeit des Zinks und der Überspannung des Wasserstoffs an ihnen eindeutig festzustellen, sahen wir uns veranlasst, selbständige Messungen der Überspannungen an den Metallen in derselben Form vorzunehmen, in welcher sie am Zink durch die reduzierende Wirkung des letzteren zur Abscheidung gelangen.

Wie schon in der vorhergehenden Arbeit dargelegt, steht die Geschwindigkeit der Auflösung des Zinks in Säuren in gewissem Zusammenhang mit der Überspannung des Wasserstoffs am Metall, das sich auf dem Zink niedergeschlagen hat. Da aber während des Prozesses der Auflösung Wasserstoff sich intensiv am niedergeschlagenen Metall entwickelt, so war es von Bedeutung, die Überspannung am letzteren auch während der starken Entwicklung des Gases zu kennen. Es ist deshalb die Definition Casparis[1]) auch auf diesen Fall zu erweitern. Dieses erscheint um so dringender, als die Überspannung bei starker Wasserstoffentwicklung viel grösser ist als bei schwacher, wie das schon Tafel[2]) fand.

Obgleich über die Frage der „Überspannungen des Wasserstoffs“

---

[1]) Caspari versteht unter der Überspannung des Wasserstoffs an irgendeinem Metall denjenigen Spannungsunterschied, welchen das betreffende Metall während der Elektrolyse im Moment des Anfangs der Wasserstoffentwicklung gegen eine umkehrbare Wasserstoffelektrode aufweist, wenn letztere von keinem Strom durchflossen wird.

[2]) Tafel, Zeitschr. f. physik. Chemie **34**, 187 (1900); **50**, 641 (1904).

eine grosse Zahl von Arbeiten veröffentlicht ist[1]), so fanden wir darunter doch keine, deren Resultate wir direkt auf die Auflösung der Metalle anwenden könnten. Deshalb waren wir genötigt, die Überspannungen bei intensiver Wasserstoffentwicklung an fein verteilten schwammartigen Metallen, die sich in der Spannungsreihe niedriger als Zink befinden (edler sind) in $^1/_2$ norm. H_2SO_4 und bei Zimmertemperatur zu bestimmen.

1. Das Messungsverfahren.

Augenblicklich bestehen zwei Methoden, die die Messungen der Überspannungen an verschiedenen kathodischen Metallen erlauben: nämlich die direkte und die Kommutatormethode. In unseren Versuchen haben wir der direkten Methode, als einer einfacheren den Vorzug gegeben[2]). Die Messungen wurden mit Hilfe des Kompensationsverfahrens ausgeführt[3]).

Mit Hilfe des Nebenschlusses wird die Spannung so reguliert, dass die Stromdichte anfangs 1 Milliamp. auf 1 cm^2 Kathodenoberfläche beträgt. Jede 2. oder 2·5. Minute liest man mit Hilfe des Kompensationsverfahrens die Überspannungen ab, und dieses wird solange fortgesetzt, bis sich ein konstanter Wert derselben einstellt. Im Gegensatz zu

---

[1]) Die wichtigsten Arbeiten sind: Caspari, Zeitschr. f. physik. Chemie **30**, 89 (1899); W. Nernst und F. Dolezalek, Zeitschr. f. Elektrochemie **6**, 549 (1900); Tafel, Zeitschr. f. physik. Chemie **34**, 187 (1900); **50**, 641 (1904); A. Thiel und E. Breuning, Zeitschr. f. anorg. Chemie **83**, 329 (1914); A. Thiel und W. Hammerschmidt, Zeitschr. f. anorg. Chemie **132**, 15 (1924); E. Newbery, Journ. Chem. Soc. London **105**, 2419 (1914); **109**, 1051 (1916); **109**, 1359 (1916); **111**, 470 (1917); **121**, 7 (1922); **125**, 511 (1924); Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 2007 (1920); Proc. Royal Soc. London, Serie A, **107**, 486 (1925); Bennett und Thompson, Zeitschr. f. Elektrochemie **22**, 233 (1916); S. Dunnil, Journ. Chem. Soc. **119**, 1081 (1921); M. Goodwin und M. Knobel, Chem. Zentralbl. **1921**, III, 391; M. Goodwin und Wilson, Trans. Amer. Elektrochem. Soc. **40**, 173 (1922); H. V. Tartar und H. Keyes, Journ. Amer. Chem. Soc. **44**, 557 (1922); S. Glasstone, Journ. Chem. Soc. **123**, 1745 (1923); **123**, 2926 (1923); **125**, 250 (1924); **125**, 2414 (1924); Trans. Faraday Soc. **19**, 808 (1924); M. Knobel, P. Caplan und Eiseman, Trans. Amer. Elektrochem. Soc. **43**, 55 (1923); M. Knobel und D. B. Joy, Trans. Amer. Elektrochem. Soc. **44**, 443 (1923); M. Knobel, Journ. Amer. Chem. Soc. **46**, 2613 (1924); **46**, 2751 (1924); C. Marie und G. Lejeune, Compt. rend. **179**, 672 (1924); G. M. Westrip, Journ. Chem. Soc. **125**, 1112 (1924); Bircher und Harkins, Journ. Amer. Chem. Soc. **45**, 2890 (1924); Birker, Harkins und Dietrichson, Journ. Amer. Chem. Soc. **46**, 2622 (1924); W. D. Harkins und H. S. Adams, Journ. Phys. Chem. **29**, 205 (1925).

[2]) Darüber näheres: H. V. Tartar und H. Keyes, Journ. Amer. Chem. Soc. **44**, 557 (1922); S. Glasstone, Journ. Chem. Soc. **123**, 1745 (1923); **123**, 2926 (1923); **125**, 250 (1924); Trans. Faraday Soc. **19**, 808 (1924).

[3]) Darüber näheres in Ostwald-Luther, „Physiko-chemische Messungen" und Kohlrausch, „Lehrbuch der praktischen Physik".

anderen Autoren stellte sich das Gleichgewicht in unseren Versuchen recht schnell ein: am häufigsten in 5 Minuten, manchmal auch schneller, selten in 10 Minuten. Nach Einstellung des Gleichgewichts vergrössert man die Spannung, bis die Stromdichte 2 Milliamp. auf 1 cm^2 beträgt, wartet wieder das Gleichgewicht ab und misst die Überspannung; dann vergrössert man von neuem die Stromdichte bis 4 Milliamp. usw. Anfangs steigt die Überspannung schnell mit der Stromdichte (die Kurve hat einen logarithmischen Charakter), wird aber bald von letzterer unabhängig. Gewöhnlich gingen wir nicht über 75 Milliamp. auf 1 cm^2 der kathodischen Oberfläche. Unter diesen Umständen waren die Überspannungen bei den meisten von uns untersuchten Metallen schon von der Stromdicke unabhängig. Die Resultate sind weiter unten graphisch dargestellt in der Art, dass auf den Abszissen die Stromdichten in Milliampere und auf den Ordinaten die Überspannungen in Millivolt aufgetragen sind. Die Kurven illustrieren gut den Verlauf der Versuche. Während der Versuche war die Temperatur nahe 20°. Elektrolyt, wenn nicht besonders angegeben, — $^1/_2$ norm. H_2SO_4.

2. Die Vorbereitung der Kathoden.

Die Überspannungen hängen in hohem Grade von der Bearbeitung der Kathode ab: sie besitzen hohe Werte an glatten, kristallinischen, blanken oder polierten Oberflächen, sie sind niedriger an rauhen und besonders niedrig bei schwammartigen Metallen. Jedoch besitzt der Wasserstoff an jedem Metall ein bestimmtes Überspannungsminimum, das man auch genügend genau bestimmen kann, wenn die Technik der Herstellung entsprechender Oberflächen erreicht ist.

Bei der Auflösung des Zinks in Säuren in Gegenwart von Salzen edlerer Metalle, schlägt sich das betreffende Metall auf der Oberfläche des Zinks in Form einer meistens dunklen, schwammartigen Masse nieder, an der sich während der Auflösung des Zinks der Wasserstoff entwickelt. Deshalb war es wichtig, die Überspannung des Wasserstoffs gerade an solchen fein verteilten Niederschlägen der Metalle, wie sie sich auf dem Zink bilden, zu kennen. Um solche Niederschläge herzustellen, bedient man sich am besten der Elektrolyse mit hoher Stromdichte und Spannung, wie sie z. B. durch Einschaltung einer Akkumulatorenbatterie von 110 Volt, mit Vorschaltung eines Lampenwiderstandes gegeben wird. Die Kathoden wurden in folgender Weise für den Versuch vorbereitet. Von einem entsprechenden Blech wurde ein 2 cm^2 (1×2 cm) grosses Stückchen geschnitten, dem auf einer Seite ein *Cu*- oder *Ni*-Draht (Durchmesser 1 mm) zwecks Zuführung

des Stromes angelötet wurde. Dann bedeckten wir die ganze Elektrode, mit Ausnahme der vorderen, 2 cm² grossen Oberfläche, mit einer Isolationsmasse, bestehend aus drei Teilen Paraffin und einem Teil Guttapercha (vgl. Fig. 1).

Die so vorbereitete Kathode wurde nun in die entsprechende Salzlösung getaucht und das Metall, wie schon beschrieben, mit hoher Spannung auf ihrer Oberfläche niedergeschlagen.

Im allgemeinen muss man hinzufügen, dass die Überspannungen des Wasserstoffs recht beträchtlich vom Potential des Metalls abhängig sind, den das Metall beim Eintauchen in die Säure vor dem Einschliessen des polarisierenden Stromes annimmt. Das Potential ist seinerseits wieder von der Struktur des Metalls abhängig. Ist das Potential des Metalls niedriger, so fällt die ganze Stromüberspannungskurve niedriger aus. Bei der Untersuchung der Überspannungen unterscheiden sich die elektropositiven von den elektronegativen Metallen. Die ersteren nehmen beim Eintauchen in die Säure ein positives Potential an, das bei kathodischer Polarisation schnell fällt, die Nullinie überschreitet, elektronegativ wird und dann weiter bei der Vergrösserung der Stromdichte wenig steigt (*Bi*, *Sb*, *Ag*). Die elektronegativen Metalle dagegen zeigen schon gleich anfangs beinahe den endlichen Wert der Überspannung an, die dann mit der Stromdichte wenig wächst (*Zn*, *Cd*, *Fe* usw.).

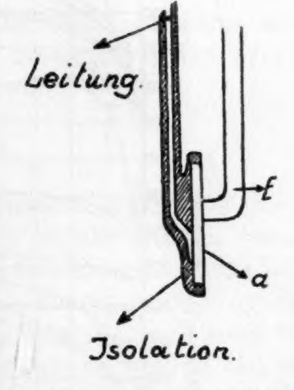


Fig. 1. Anordnung der Kathode zur Messung der Überspannungen. *a* bedeutet die Fläche, die mit dem Niederschlag bedeckt ist, *E* den an die Kathode angedrückten Heber, welcher die Leitung mit dem Wasserstoffelement vermittelt.

Wir beobachteten immer, dass die Überspannungen hoch ausfielen, wenn der Wasserstoff in grossen Blasen entwich (an glatten und kristallinischen Oberflächen), dagegen waren die Überspannungen niedrig, wenn die Wasserstoffbläschen so klein waren, dass die elektrolysierte Flüssigkeit ein milchiges Aussehen annahm. Beide Erscheinungen liessen sich oft an ein und demselben Metall hervorrufen. Nach den ausgezeichneten Untersuchungen von Coehn und seinen Mitarbeitern[1]) hängt die Grösse der Wasserstoffblasen mit ihrer elektro-

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **29**, 1, 306 (1923); A. Coehn und H. Moser, Wied. Ann. **48**, 1005 (1915).

statischen Ladung eng zusammen, und zwar bilden sich nach Coehn grosse Blasen bei starker positiver Ladung des Gases gegen das Metall, kleine Bläschen hingegen dann, wenn das Gas nur schwach positiv oder negativ geladen ist. Da in unseren Versuchen der Elektrolyt stets derselbe war ($^1/_2$ norm. H_2SO_4), so deuten die Resultate darauf hin, dass die Ladung der Blasen auch von der Struktur der Kathode abhängen kann.

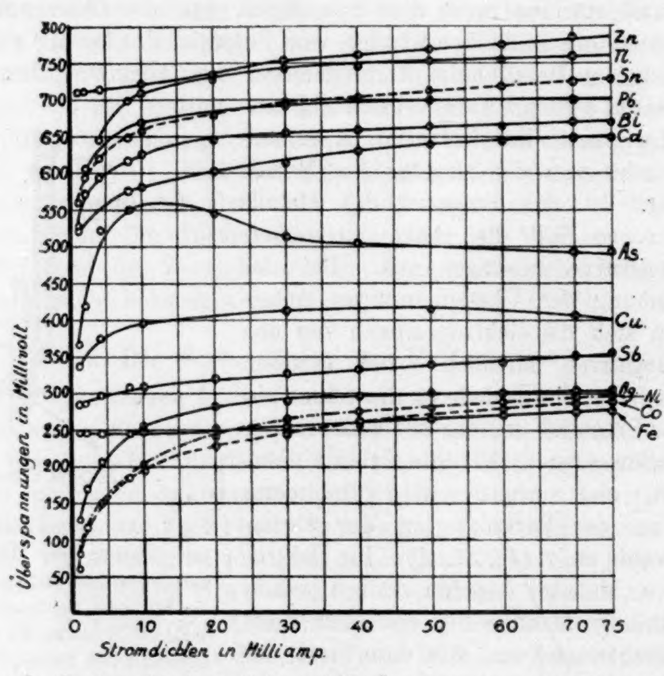


Fig. 2. Einfluss der Stromdichte auf die Überspannungen des Wasserstoffs.

3. Zusammenhang der Überspannung mit der katalytischen Wirkung der Metalle.

Nach Ericson-Aurén und Palmaer wird die Lösungsgeschwindigkeit (ϱ) des Zinks in Gegenwart eines Fremdmetalls durch folgende Formel ausgedrückt[1]):

$$\varrho = f\,\frac{K}{c}\left(\frac{0\text{·}0576}{n}\log\frac{P_1}{p_1} - 0\text{·}0576\log\frac{P_2}{p_2} - \pi_x\right).$$

Darin bedeuten: f eine Konstante, K die Leitfähigkeit der Lösung, c die Widerstandskapazität der Anordnung, P_1 und p_1 den Lösungs-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 39, 8 (1901).

druck, bzw. den osmotischen Druck des Zinks, P_2 und p_2 den Lösungsdruck, bzw. den osmotischen Druck des Wasserstoffs, π_x die Überspannung des Fremdmetalls.

Wir haben die elektromotorische Kraft der Kette

Zn | $^1/_{100}$ n. $ZnSO_4$ + $^1/_2$ n. H_2SO_4 — $^1/_2$ n. H_2SO_4 | H_2 am Pt-Schwarz

gemessen, welche dem Anfangsstadium des Auflösungsprozesses des Zinks in $^1/_2$ norm. Säure entspricht und fanden 0·78 Volt. Die Berechnung der elektromotorischen Kraft nach der Formel

$$e = 0{\cdot}76 + 0{\cdot}0288 \log \frac{C_H^2}{C_{Zn}}$$

ergab den Wert von 0·783 Volt in genügender Übereinstimmung mit der Erfahrung. Setzen wir diesen Wert in die Gleichung von Ericson-Aurén und Palmaer ein, so erhalten wir:

$$\varrho = f\frac{k}{c}(0{\cdot}78 - \pi_x).$$

Für das Zustandekommen des Lösungsprozesses muss dann $0{\cdot}78 > \pi_x$ sein. Dann müssten, falls die Theorie richtig ist, alle Metalle, deren Überspannung kleiner als 0·78 Volt ist, die Auflösung des Zinks beschleunigen. Das ist aber nach den in der vorhergehenden Arbeit mitgeteilten Resultaten weder beim *Cd*, noch beim *Sn*, noch beim *Pb* der Fall, welche sämtlich Überspannungen aufweisen, welche kleiner sind als 0·78 Volt.

Qualitativ kann man sich von diesem Sachverhalt leicht überzeugen, wenn man eine Anordnung benutzt, welche Ostwald unter der Bezeichnung „chemische Fernewirkung" beschrieben hat[1]). Man taucht einen amalgamierten Zinkstab in $^1/_2$ norm. Schwefelsäure und berührt ihn mit verschiedenen Metallen. Am Kupfer, Eisen, Nickel, Platin und allen denjenigen Metallen, welche eine positive katalytische Wirkung ausüben, bemerkt man sofort eine lebhafte Wasserstoffentwicklung. Dagegen bleiben Cadmium, Zinn, Blei und alle anderen Metalle, denen keine katalytische Wirkung auf die Lösung des Zinks zukommt, — auch im Ostwaldschen Fernewirkungsapparat ohne sichtbaren Einfluss: man sieht an ihnen keine Wasserstoffblasen aufsteigen.

Eine Kette: Zn | $^1/_2$ norm. H_2SO_4 + $^1/_{100}$ norm. $ZnSO_4$ | Cu zeigt eine ziemlich konstante Spannung und liefert nach Stromschluss einen

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 9, 540 (1892).

dauernden Strom. Ersetzt man jedoch in der Kette das Kupfer durch Cadmium (oder Blei), so findet man wohl einen bestimmten Spannungsunterschied, solange die Kette offen bleibt. Aber nach Stromschluss fällt die Stromstärke sofort fast auf Null, und dementsprechend verschwindet auch die Spannung der Kette.

Wir haben gesehen, dass die Überspannung allein zur Erklärung der Polarisation in solchen Ketten nicht ausreicht. Man muss vielmehr in die Gleichung von Ericson-Aurén und Palmaer noch ein Zusatzglied π_y einführen, welches dem chemischen Widerstand der Reaktion Rechnung trägt; dadurch nimmt die Gleichung die Form an:

$$\varrho = f \frac{k}{c} (0{\cdot}78 - \pi_x - \pi_y).$$

Der Wert von π_y hängt ebenso wie die Überspannung von den Eigenschaften des Kathodenmaterials ab.

Von befreundeter Seite ist uns der Einwand gemacht worden, dass die „unwirksamen“ Metalle (*Pb*, *Sn*, *Cd*) deswegen unwirksam sind, weil sie die Oberfläche des Zinks mit einem „schützenden“ Überzug bedecken, während die „wirksamen“ Metalle (*Cu*, *Pt*, *Ni* u. a.) in feinkörniger Form auf dem Zink niedergeschlagen werden. Man kann aber auch das Kupfer in glattem, glänzenden Überzug erhalten, wenn man eine gut polierte Zinkstange in eine verdünnte Lösung von Kaliumkupfercyanid eintaucht. Eine solche Zinkstange löst sich jedoch in $^1/_2$ norm. H_2SO_4 unter stürmischer Wasserstoffentwicklung. Freilich, wenn man den Kupferüberzug von genügender Dicke ansetzen lässt, dann hört die Wasserstoffentwicklung auf. Es genügt jedoch in diesem Fall, das Metall an einer Stelle leicht anzuritzen, und sofort bedeckt sich die ganze Kupferoberfläche mit feinen Wasserstoffblasen.

Ist ein Zusammenhang zwischen der Überspannung an einem Metall und seiner katalytischen Wirkung bei der Zinkauflösung vorhanden? Ein solcher liesse sich in dem Fall erwarten, falls die Zahl der Lokalelemente bei Verwendung von Salzen verschiedener Metalle ungefähr dieselbe bleibt — eine Annahme, welche zwar unbewiesen, aber ihrer Einfachheit halber zunächst gemacht werden mag. Die Antwort auf diese Frage wird durch die folgende Tabelle erteilt, in welcher den Überspannungen der Metalle die Geschwindigkeitskonstanten gegenübergestellt sind.

Ein Zusammenhang zwischen der Überspannung und der Geschwindigkeitskonstante lässt sich nicht erkennen. Es sei uns zum

Schluss gestattet, die Ansichts Ostwalds[1]) in Erinnerung zu bringen, der wir uns auf Grund unserer Versuche vollkommen anschliessen können.

„Die galvanischen Ströme sind allerdings mit dem Vorgang der Auflösung untrennbar verknüpft; sie sind aber nicht das Primäre, was die Auflösung bewirkt, sondern werden erst durch den Auflösungsvorgang hervorgerufen, den sie, da es sich um Ionenbildung und -verdrängung handelt, notwendig begleiten müssen.“

Vergleich der Überspannungen mit den Geschwindigkeitskonstanten.

Metall	Überspannung in Volt	Geschwindigkeitskonstante	
		in $^1/_2$ n. HCl	in $^1/_2$ n. H_2SO_4
Zn	0·78	löst sich äusserst langsam	
Tl	0·78	löst sich nicht	
Sn	0·73	löst sich sehr langsam	
Pb	0·70	löst sich nicht	
Bi	0·67	747	—
Cd	0·66	löst sich nicht	
As	0·54	2948	—
Cr	0·41[2])	löst sich nicht	
Cu	0·40	1197	1953
Au	0·38	4243	—
Sb	0·35	735	1272
Ni	0·32	5750	3656
Ag	0·30	—	643
Co	0·29	2974	1994
Fe	0·28	löst sich langsam	
Pt	0·005[2])	7599	—

Zusammenfassung.

1. Es wurden die Überspannungen bei 13, für die Auflösung des Zinks in Säuren wichtigen Metallen gemessen.

2. Die Überspannung ist an glatten, kristallinischen Oberflächen immer viel grösser als bei feinen schwammartigen Metallniederschlägen.

3. Der Wasserstoff besitzt an jedem Metall eine bestimmte minimale Überspannung, die für das Metall charakteristisch ist (für eine bestimmte Stromdichte).

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **9**, 545 (1892).

[2]) Nach Newbery; sonstige Angaben sind eigenen Messungen entnommen.

4. Die Überspannung ist in hohem Masse von der Bearbeitung der Kathode abhängig, die wieder ihrerseits die Grösse der entweichenden Bläschen bestimmt.

5. Beim *Zn* und *Bi* ändert sich die Überspannung mit der Konzentration des Elektrolyten: sie fällt mit der Verminderung der letzteren. Nimmt man hier als Ursache den „Übergangswiderstand“ an, der sich beim Arbeiten mit der direkten Methode bemerkbar macht, so ist es dennoch nicht ganz verständlich, wie er sich mit der Konzentration des Elektrolyten ändern kann.

6. Die Theorie von Ericson-Aurén und Palmaer ist nicht imstande, die Erscheinungen der Auflösung der Metalle zu erklären, obwohl es sich nicht leugnen lässt, dass die „Lokalelemente“ bei der Auflösung des Zinks eine wesentliche Rolle spielen.

Riga, Physik.-chem. Laboratorium der Universität Lettlands.
10. Oktober 1925.

Der Einfluss des Druckes auf das Gleichgewicht in binären Systemen. II.

Urethan-Benzol.

Von

N. A. Puschin.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 16. 10. 25.)

Von den drei wichtigsten Faktoren, die auf das chemische Gleichgewicht einwirken, der Konzentration, der Temperatur und dem Drucke, ist der Einfluss des Druckes am wenigsten untersucht. Letzter Faktor spielt jedoch auf einigen Gebieten der Wissenschaft eine sehr wesentliche Rolle. In den letzten Jahren beginnt dieser Faktor auch in der Technik eine Rolle zu spielen, und daher ist die allseitige Erläuterung des Einflusses, den der Druck auf das Gleichgewicht ausübt, sehr erwünscht. In der Abhandlung, die der Autor mit J. V. Grebenschtschikow im Jahre 1912 publiziert hat[1]), sind folgende Sätze über die Abhängigkeit des Gleichgewichts in einem binären Systeme vom Drucke ausgeführt und experimentell am Beispiele zweier binärer Systeme bestätigt worden:

1. Bei der Vergrösserung des Druckes ändert sich die Zusammensetzung der eutektischen Mischung auf diese Weise, dass sie an jener Substanz reicher wird, die die kleinere Derivation $\frac{dT}{dp}$ hat.

2. Indem man den Druck im Binärsystem vergrössert, kann man nach Belieben von der Lösungskurve mit geringerer Derivation $\frac{dT}{dp}$ über das Eutektikum auf die Lösungskurve der Substanz mit grösserer Derivation $\frac{dT}{dp}$ übergehen.

3. Im Binärsystem werden die Lösungskurven derselben Substanz durch Druckvergrösserung immer mehr von der untereinander parallelen Richtung abgelenkt.

---

[1]) N. Puschin und J. Grebenschtschikow, Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44, 244 (1912); Zeitschr. f. physik. Chemie 118, 276 (1925).

Im Jahre 1915 erschien eine Abhandlung von N. V. Kultaschew[1], der die Einwirkung eines Druckes von 1500 kg/cm² auf das Gleichgewicht in binären Systemen: 1. Naphthalin + Paratoluidin, 2. Naphthalin + Urethan, 3. Diphenylamin + Urethan untersuchte. Da er in den ersten zwei Systemen bei Druckveränderung keine bedeutendere Veränderung der Zusammensetzung der eutektischen Mischung vorfand, bezweifelte er, dass so eine Veränderung überhaupt in bedeutenderem Masse bemerkt werden könnte. Die grösste Konzentrationsveränderung der eutektischen Mischung (etwa 5% bei $p = 2000$ kg/cm²) die er im dritten System bemerkt hatte, will er, im Gegensatze zur Meinung des Autors der vorliegenden Abhandlung, nicht durch die physikalische Einwirkung des Druckes, sondern durch die chemische Veränderung erklären, die seiner Meinung nach in diesem System durch die Einwirkung des Druckes stattfinden kann. Da die richtige Beleuchtung der Frage von Wichtigkeit ist, wird weiter das experimentelle Material mitgeteilt, welches als Ergänzung zu unserer ersten Abhandlung noch 1914 gesammelt wurde, das aber aus Gründen, die nicht vom Autor abhingen, bis jetzt noch nicht publiziert werden konnte.

System Urethan-Benzol.

Dieses System wurde zur Untersuchung der Einwirkung des Druckes auf das Gleichgewicht in binären Systemen aus zwei Gründen gewählt. Erstens: die Derivationen $\frac{dT}{dp}$ der beiden Komponenten unterscheiden sich, wie man es beim Vergleichen sehen kann, bei Atmosphärendruck, sowie bei höheren Drucken, bedeutend voneinander.

P kg/cm²	$\frac{dT}{dp}$ Benzol	$\frac{dT}{dp}$ Urethan
1	0·0285	0·0103
4000	0·0185	0·0044

Daher kann man hier bei Druckveränderung eine bedeutende Konzentrationsveränderung erwarten. Zweitens: bei Atmosphärendruck liegt hier das Eutektikum in der Nähe des reinen Benzols, die Konzentration des Urethans in der eutektischen Mischung ist gleich 4·4%. Für die Verschiebung längs der Konzentrationsachse bleibt daher der grosse Raum von 95% übrig.

---

[1]) Ann. d. Dorpater naturwiss. Ges. **22** (1915).

Das Zustandsdiagramm des Systems Urethan-Benzol wurde vom Autor gemeinsam mit G. Masarowitsch[1]) untersucht und ist 1924 gemeinschaftlich mit M. Čiotti vervollständigt worden. In der vorliegenden Tabelle werden die Resultate angeführt.

Tabelle 1. Urethan-Benzol, $p = 1$ Atm.

Der Gehalt der Mischung an Urethan in Gewichtsprozenten	Temperatur in Grad	
	der Ausscheidung d. ersten Kristalle	der eutektischen Kristallisation
0	5·496	
0·674	5·181	—
1·603	4·861	—
2·176	4·689	—
2·93	4·496	—
3·74	4·341	—
4·44	4·171	—
5·7	7·5	4·2
9·0	11·7	—
11·3	14·0	4·2
22·2	20·2	4·1
27·5	22·0	—
32·8	23·8	4·1
43·2	25·7	4·0
47·4	26·7	—
53·4	28·4	4·0
56·2	29·5	—
58·2	29·8	—
63·1	31·1	4·0
66·8	32·5	—
72·7	34·1	4·0
76·8	36·1	—
82·0	39·0	3·9
88·6	41·7	—
91·1	42·6	3·5
100	48·3	

Wie man nach Tabelle 1 und Fig. 1 sehen kann, besteht das Zustandsdiagramm aus zwei Kurven *BE*, *UE*, die sich im eutektischen Punkt, welcher der Temperatur von 4·2° und der Konzentration von 4·4 Gewichtsprozent Urethan entspricht, schneiden. In der Tabelle 2 ist die Abhängigkeit der Kristallisationstemperatur des reinen Urethans und Benzols vom Drucke[2]) angeführt.

[1]) Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. **46**, 1366 (1914).

[2]) Vgl. N. Puschin und J. Grebenschtschikow, Zeitschr. f. physik. Chemie **113**, 66, 71 (1924).

Tabelle 2.

P kg/cm²	Kristallisations-temperatur des Benzols in Grad	$\frac{dT}{dp}$	Kristallisations-temperatur des Urethans in Grad	$\frac{dT}{dp}$
1	5·5	0·0285	48·3	0·0103
500	17·8	—	52·9	0·0092
1000	30·2	0·0248	57·5	0·0082
1500	42·6	—	61·1	0·0070
2000	53·7	0·0212	64·5	0·0066
2500	63·8	—	66·2	—
3000	73·6	0·0196	69·2	0·0056
3500	83·4	—	71·8	0·0054
4000	93·2	0·0185 [1]	74·6	0·0044 [1]

Es muss bemerkt werden, dass die Zahlen der angeführten Tabelle mit Tammanns[2]) und Bridgmans[1]) Resultaten für Urethan und Benzol übereinstimmen.

Die Untersuchungen des Zustandsdiagramms bei Drucken, die grösser sind als der Atmosphärendruck, wurden nach einer in den früheren Abhandlungen[3]) genau beschriebenen Methode ausgeführt. Das Wesen dieser Methode besteht darin, dass die Abkühlungskurven der untersuchten Mischung bei konstanten Drucken, in verschiedenen Versuchen verschieden, mittels eines Registrierinstruments notiert wurden. Dabei wurde die Temperatur mittels eines Thermoelements gemessen, das in die Mischung eingetaucht wurde, welche in der Bombe dem entsprechenden Druck ausgesetzt war. Die erhaltenen Abkühlungskurven sind in Fig. 3 angegeben.

Vier Mischungen Benzol-Urethan mit einer Urethankonzentration von 9, 27·5, 43·2, 58·2 Gewichtsprozent wurden den Untersuchungen unterworfen. Vier Mischungen sind zwar zur Untersuchung der genauen Form des Zustandsdiagramms eines binären Systems nicht genügend. Da es aber für den Autor wegen technischer Schwierigkeiten momentan leider nicht möglich ist, das fehlende Versuchsmaterial zu ergänzen, ist er gezwungen, sich mit den unten angeführten Daten zu begnügen. Es muss jedoch sofort bemerkt werden, dass auch das vorliegende Material vollkommen genügt, um zu schliessen, dass die Konzentration des eutektischen Punktes bei Druckeinwirkung grosse Veränderungen

---

[1]) Berechnet nach den Daten von Bridgman, Physik. Review 172 (1914); Proc. Amer. Acad. **51**, 118 (1915).

[2]) Kristallisieren und Schmelzen, S. 239 (1903).

[3]) Puschin und Grebenschtschikow, Zeitschr. f. physik. Chemie **113**, 57 (1924); **118**, 276 (1925).

erfahren kann. In den untenstehenden Tabellen und Fig. 1 werden die Resultate angeführt.

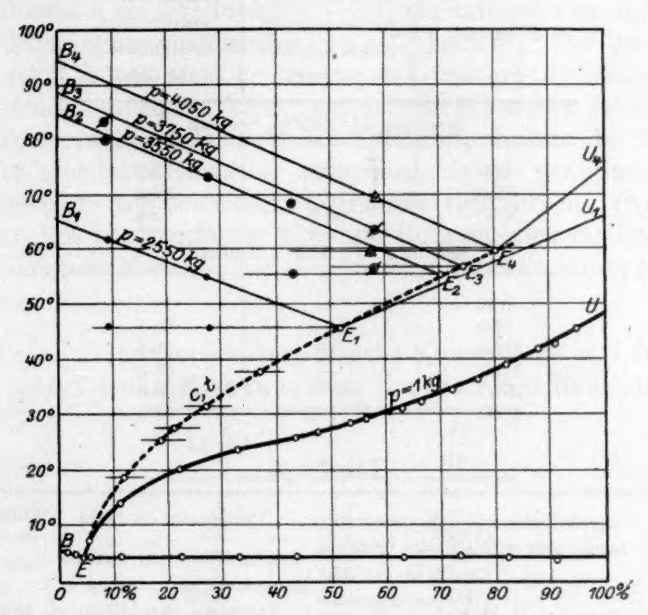


Fig. 1. Das Zustandsdiagramm des binären Systems Benzol + Urethan bei verschiedenen Drucken.

Tabelle 3. Koordinaten *p, t* für verschiedene Mischungen von Urethan mit Benzol.

P kg/cm²	Ausscheidungs-temperatur der ersten Kristalle in Grad	Temperatur der eutektischen Kristallisation in Grad
Mischung I: 9% Urethan + 91% Benzol.		
2550	61·2	45·5
3550	79·8	—
3750	82·9	—
Mischung II: 27·5% Urethan.		
950	—	25·1
1550	—	37·9
2550	55·9	45·9
3550	73·0	54·9

Tabelle 3 (Fortsetzung).

P kg/cm²	Ausscheidungstemperatur der ersten Kristalle in Grad	Temperatur der eutektischen Kristallisation in Grad
Mischung III: 43·2 % Urethan.		
950	—	25·2
1050	—	27·2
3550	68·5	55·4
Mischung IV: 58.2 % Urethan.		
650	—	18·5
950	—	25·1
1050	—	26·8
1250	—	31·5
3750	63·4	56·6
4050	69·8	59·4

Tabelle 4.

P kg/cm²	Kristallisationstemperatur in Grad		Konzentration des Urethans in der Mischung in Gewichtsproz.	Temperatur in Grad		Konzentration des Benzols in der eutektischen Mischung in Gewichtsproz.
	Benzol	Urethan		der Ausscheidung d. ersten Kristalle t_1	der eutektischen Kristallisation t_2	
1	5·5	48·3	—	—	4·2	4·4
650	21·5	54·3	58·2	—	18·5	—
950	28·9	57·0	27·5	—	25·1 }	
950	—	—	43·2	—	25·2 } 25·2	—
950	—	—	58·2	—	25·1 }	
1050	31·7	57·9	43·2	—	27·2 } 27·2	
1050	—	—	58·2	—	26·8 }	—
1250	36·4	59·3	58·2	—	31·5	—
1550	43·8	61·5	27·5	—	37·9	—
2550	64·8	66·4	9·0	61·2	45·5 } 45·9	} 52
2550	—	—	27·5	55·9	45·9 }	}
3550	84·3	72·1	9·0	79·8	—	} 69
3550	—	—	27·5	73·0	54·9 } 55·4	}
3550	—	—	43·2	68·5	55·4 }	}
3750	88·3	73·2 [1]	9·0	82·9	—	} 75
3750	—	—	58·2	63·4	56·6	}
4050	94·1 [1]	74·8 [1]	58·2	69·8	59·4	80

In der zweiten und dritten Kolonne der Tabelle 4 sind die Kristallisationstemperaturen für Urethan und Benzol angeführt, die mittels Interpolation der Werte aus der Tabelle 2 berechnet wurden und in

[1]) Graphisch extrapoliert.

der Kolonne 6 die Werte der eutektischen Temperatur, die für verschiedene Mischungen bei ein und demselben Druck erhalten wurden. Die letzten Resultate bei verschiedenen Versuchen unterscheiden sich wegen Unterkühlung etwas voneinander (um 0·1° bis 0·6°). Der Unterschied überschreitet jedoch nicht denjenigen, den man gewöhnlich bei Atmosphärendruck beobachten kann. Als definitives Resultat für die eutektische Temperatur wurde nicht der Mittelwert, sondern der Maximalwert der erhaltenen Resultate genommen, da die geringeren Werte augenscheinlich dem unterkühlten Zustande entsprechen. Der in der siebenten Kolonne angeführte Wert der Konzentration für Urethan in der eutektischen Mischung bei verschiedenen Drucken wurde graphisch bestimmt.

Tabelle 5. Graphisch interpolierte Konstanten p, t für die eutektische Mischung von Urethan mit Benzol.

P kg/cm²	t^0	$\frac{dt}{dp}$
1	4·2	—
500	15·1	0·0220
1000	26·2	0·0217
1500	36·8	0·0153
2000	41·5	0·0087
2500	45·5	0·0086
3000	50·1	0·0093
3500	54·8	0·0088
4000	59·0	—

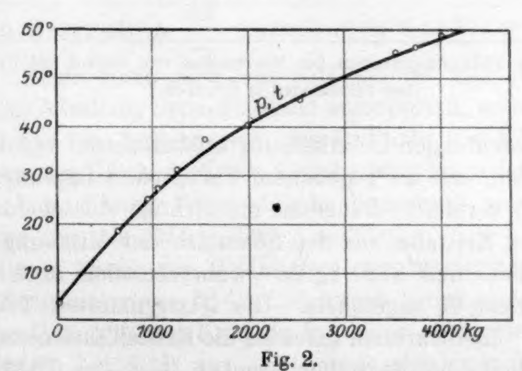


Fig. 2.
Die Abhängigkeit der Kristallisationstemperatur der eutektischen Mischung vom Drucke.

Von entscheidender Bedeutung für den Aufbau des Zustandsdiagramms auf Grund der angeführten Tabellen, ist die Antwort auf die Frage: welche von beiden Substanzen, Benzol oder Urethan, sich

bei jener Temperatur, welcher der Anfang der Kristallisation jeder Mischung entspricht, als erste aus der Schmelze ausscheidet.

Betrachten wir zunächst die Mischung I, die 9 % Urethan enthält. Die geschmolzene Mischung scheidet bei atmosphärischem Druck, bis zu 11·7° abgekühlt, Urethankristalle aus, Benzol hingegen kristallisiert nur bei der eutektischen Temperatur von 4·2°. Aber bei einem Druck von 3550 kg/cm² scheidet dieselbe Mischung die ersten Kristalle bei 79·8° aus und beim Drucke von 3750 kg/cm² bei einer Temperatur von 82·9° (Fig. 3, Kurve I 3550 und 3750). Dabei muss man aber noch in Betracht ziehen, dass reine Substanzen, besonders aber Mischungen

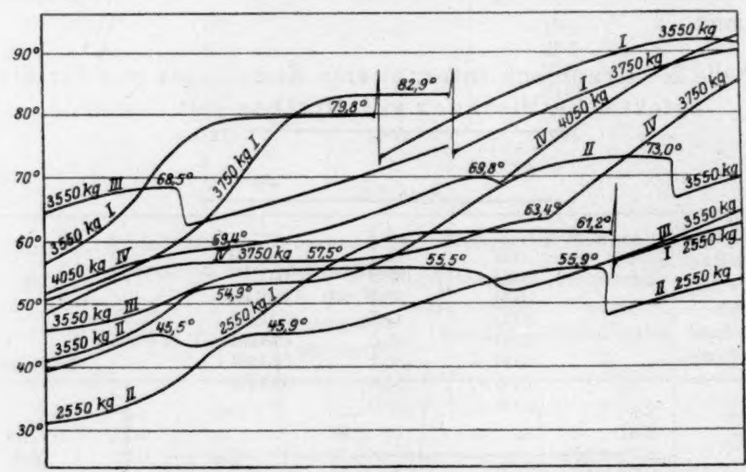


Fig. 3. Die Abkühlungskurven der Mischungen von Benzol mit Urethan bei verschiedenen Drucken.

mit einer oft bedeutenden Unterkühlung kristallisieren, besonders wenn die Kristallisation, wie in gegebenem Falle, ohne Impfung, Mischung und dergleichen verläuft. Daher ist die richtige Ausscheidungstemperatur der ersten Kristalle aus der Schmelze der Mischung I bei den Drucken $p = 3550$ und 3750 kg/cm² wahrscheinlich noch höher, als die in der Tabelle 3 angeführte. Die letztgenannten Temperaturen (79·8° und 82·9°) überschreiten indessen die Kristallisationstemperaturen des reinen Urethans bei denselben Drucken ($t_{p=3550} = 72·1°$, $t_{p=3750} = 73·2°$). Es ist augenscheinlich, dass die Kristalle, die sich bei diesen Temperaturen und Drucken ausscheiden, nicht dem Urethan, sondern dem Benzol, der in reinem Zustande bei einer noch höheren Temperatur kristallisiert, angehören ($t_{p=3550} = 84·3°$, $t_{p=3750} = 88·3°$).

Dasselbe muss auch von der Mischung II mit 27·5 Gewichtsprozent Urethan wiederholt werden. Ihre Schmelze scheidet bei Atmosphärendruck die ersten Kristalle bei der Temperatur von 22° aus, wobei die Kristalle aus Urethan bestehen. Die Vergrösserung des Druckes bis auf 3550 kg/cm² erhöht die Temperatur des Beginns der Kristallisation bis auf 73·0° (Fig. 3, Kurve II, 3550), und wenn man den Einfluss der Unterkühlung in Betracht zieht, ist die Temperaturerhöhung noch grösser. Das reine Urethan kristallisiert indessen bei demselben Drucke bei niedrigerer Temperatur: 72·1°. Die ersten Kristalle, die sich aus der Schmelze ausscheiden, bestehen demnach auch hier nicht aus Urethan, sondern aus Benzol. Auf diese Weise kommen wir zum unbestreitbaren Schluss, dass die Druckveränderung die Veränderung der Reihenfolge der Kristallisation im System veranlasste, da bei den untersuchten Mischungen, die bei der Abkühlung unter Atmosphärendruck zuerst Urethan und dann Benzol ausscheiden, bei einem Druck von 3550 kg/cm² diese Reihenfolge der Kristallisation sich in entgegengesetztem Sinne änderte. Mit anderen Worten: das Urethan, welches bei normalem Druck Lösungsmittel war, wurde bei Druckerhöhung zu einem gelösten Körper umgewandelt, der nur bei einer entsprechenden eutektischen Temperatur kristallisiert.

Eine weitere Folgerung aus dieser Tatsache ist, dass der eutektische Punkt, der bei Atmosphärendruck der Urethankonzentration von 4·4 Gewichtsprozent entsprach, bei Druckerhöhung in der Richtung des Urethans, d. h. in der Richtung der Komponente mit der kleineren Derivation $\frac{dT}{dp}$ verschoben wurde, wie es die Theorie erfordert. Denn wenn sich bei 3550 kg/cm² und 73·0° aus der geschmolzenen Mischung Benzolkristalle ausscheiden, muss der eutektische Punkt auf der Fig. 1 rechts von der Ordinate von 27·5 % liegen, das heisst näher zum Urethan. Diese Verschiebung längs der Konzentrationsachse im betrachteten Falle ist sehr bedeutend und muss in jedem Fall grösser sein als (27·5 — 4·4 %) = 23 %.

Bei einem Druck von 2550 kg/cm² kristallisiert das reine Urethan bei einer Temperatur von 66·4°. Bei diesem Druck schied die Mischung I (bei einiger Unterkühlung) Kristalle bei einer etwas niedrigeren Temperatur, nämlich bei 61·2° aus. Die ausgeschiedenen Kristalle konnten dennoch nicht die des Urethans sein. Erstens ist es schon bei der ausserordentlich guten Löslichkeit des Benzols in Urethan a priori wenig wahrscheinlich, dass der Zusatz von 90 % Benzol die Kristallisationstemperatur des Urethans um nur 5·3° erniedrigen würde. Zweitens

steht die Form der Abkühlungskurve der Mischung I unter dem Druck von 2550 kg/cm² (Fig. 3, Kurve I 2550) entschieden im Widerspruch mit solch einer Voraussetzung. Lässt man zu, dass aus der Mischung I bei 2550 kg/cm² und 61·2° Urethan kristallisiert, würde das ganze Zustandsdiagramm des Systems Urethan-Benzol bei diesem Druck die Form, die auf Fig. 4 angegeben ist, haben. Bei diesem Druck würde die Mischung I, der Zusammensetzung nach, der eutektischen Mischung sehr nahe stehen. Es ist nicht schwer zu berechnen, dass im Intervall zwischen dem Anfang der Kristallausscheidung des Urethans und der eutektischen Kristallisation (61·2° — 45·9°) sich weniger Urethan als $^1/_{30}$ des Gewichts der gesamten Mischung ausscheiden würde. Die anfängliche Ausscheidung der Urethankristalle, wenn sie überhaupt bei Nichtanwendung des Mischens stattfände, würde sich auf der Abkühlungskurve nur durch eine kleine Ablenkung der Richtung bemerkbar machen.

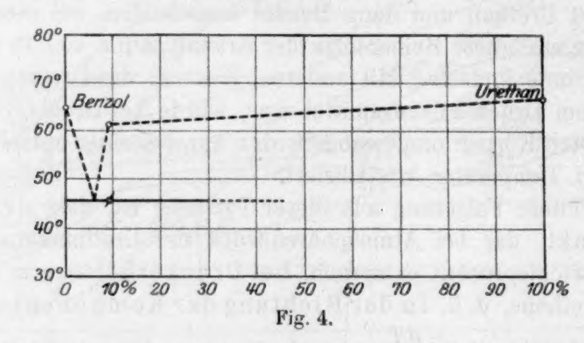


Fig. 4.

Die unbedeutende Wärmemenge, die sich bei der Urethankristallisation ausscheiden würde, wäre unzureichend, um die ganze Mischung längere Zeit in der Nähe der Ausscheidungstemperatur der ersten Kristalle zu erhalten. Der grössere Teil des Wärmeeffekts entfiele auf die Kristallisation der eutektischen Mischung. Wie man indessen aus dem Charakter der Kurve I 2550, Fig. 3 entnehmen kann, gehört gerade die längste Kristallisationsdauer und demnach auch der bedeutendste Wärmeeffekt der Anfangsperiode der Kristallisation an. Der Charakter der Kurve I 2550 wird aber vollkommen natürlich, wenn man annimmt, dass sich bei $t = 61{\cdot}2°$ und $p = 2550$ kg/cm² aus der Schmelze Benzolkristalle ausscheiden. Dann würde die eutektische Mischung bei diesem Druck der Konzentration von etwa 52 % Urethan entsprechen (vgl. Fig. 1). Es ist nicht schwer auszurechnen, dass sich in diesem Falle, im Intervalle zwischen der Ausscheidung der ersten Kristalle und der eutektischen Kristallisation (61·2°— 45·9°) gegen 80 % des Gesamtgewichts der Mischung

Benzolkristalle ausscheiden müssen. Gerade diesem Prozess entspricht der an der Kurve I 2550 wahrgenommene bedeutende Wärmeeffekt der Anfangsperiode der Kristallisation.

Analysiert man die Abkühlungskurve der Mischung II bei 2550 kg/cm² und der Mischung III bei 3550 kg/cm² (Fig. 3) und wiederholt man die eben angeführten Betrachtungen, wird man sich leicht überzeugen können, dass bei der Mischung II bei der Temperatur 55·9° und der Mischung III bei $t = 68{\cdot}5^\circ$ auch Kristalle des Benzols und nicht des Urethans sich ausscheiden.

Vergleicht man die Abkühlungskurven der Mischung IV bei $p =$ 3750 kg/cm² und $p = 4050$ kg/cm² (Fig. 3) miteinander, ist es nicht schwer zu schliessen, dass sich auch aus dieser Mischung bei den Temperaturen $t = 63{\cdot}4^\circ$ und $t = 69{\cdot}8^\circ$ nicht Urethan, sondern Benzol ausscheidet. Tatsächlich wurde schon oben bewiesen, dass sich im System Urethan-Benzol der eutektische Punkt bei Druckerhöhung fortwährend in der Richtung des Urethans fortbewegt. Solange wir uns auf der Kurve befinden, längs der sich aus der Schmelze das Urethan ausscheidet, wird die Druckerhöhung das Temperaturintervall der Kristallisation, das heisst, den Abstand längs der Temperaturenachse zwischen der Ausscheidungstemperatur der ersten Kristalle und der Temperatur der eutektischen Kristallisation, ununterbrochen vermindern. Auf den Kurven IV 3750 und IV 4050 wird indessen gerade das entgegengesetzte Verhältnis bemerkt: Während bei einem Druck von 3750 kg/cm² das Kristallisationsintervall $(63{\cdot}4^\circ - 56{\cdot}6^\circ) = 6{\cdot}8^\circ$ ist, ist bei $p = 4050$ kg/cm² die Kristallisationsperiode $(69{\cdot}8^\circ - 59{\cdot}4^\circ) = 10{\cdot}4^\circ$, das heisst, beim Übergang von 3750 kg/cm² zu 4050 kg/cm² vergrössert sich die Kristallisationsperiode 1·5 mal. Diese Erscheinung kann nur in dem Falle stattfinden, wenn in der Periode der Anfangskristallisation aus der Schmelze Benzol kristallisiert. In diesem Fall muss aber das Eutektikum des Systems Urethan-Benzol bei $p = 3750$ kg/cm² und $p = 4050$ kg/cm² noch näher, als die Ordinate von 58·2 % Urethan, gegen Urethan verschoben sein, und demnach wird sich die Verschiebung des eutektischen Punktes im Vergleich mit dem Werte bei Atmosphärendruck grösser erweisen als $(58{\cdot}2 - 4{\cdot}4) = 54\,\%$.

Die Analyse der Abkühlungskurven führt uns auf diese Weise zum Schluss, dass sich in allen von uns untersuchten Mischungen, bei entsprechenden Drucken, in der Periode der Anfangskristallisation aus der Schmelze Benzolkristalle ausscheiden. Daher können wir auf Grund der Daten der Tabelle 4 die Konzentrationstemperaturdiagramme für verschiedene Drucke aufbauen. Letztere können natürlich keine grosse

Genauigkeit beanspruchen. Dennoch geben diese Diagramme eine vollkommen bestimmte und dabei positive Antwort auf die Grundfrage, die uns interessierte: ob sich bei Druckvergrösserung die Konzentration der eutektischen Mischung ändert und ob diese Konzentrationsveränderungen bedeutendere Werte erreichen.

Für den Aufbau des Diagramms haben wir bei $p = 3550$ kg/cm² am Benzolast drei, für $p = 2550$ kg/cm² und $p = 3750$ kg/cm² je zwei und für $p = 4050$ kg/cm² einen Punkt; ausserdem haben wir für alle Drucke die Temperaturen der eutektischen Kristallisation. Ziehen wir (als erste Annäherung, wegen des Fehlens genügender Punkte) Geraden über die vorhandenen Punkte, so bekommen wir annähernd den Wert der Verschiebung des eutektischen Punktes für jeden Druck. Und wir sehen aus dem Diagramm, dass bei einem Druck von 2550 kg/cm² der eutektische Punkt einer Urethankonzentration von 52 %, bei 3550 kg/cm² 69 %, bei 3750 kg/cm² 74 %, bei $p = 4050$ kg/cm² der Konzentration von 80 % Urethan entspricht. Daher wird der Übergang vom Atmosphärendruck zum Druck von 4050 kg/cm² von einer sehr grossen Konzentrationsveränderung der eutektischen Mischung von etwa 75 % begleitet.

Auf Fig. 1 ist die Kurve *t*, *c* (punktiert), die die Konzentrationsveränderung der eutektischen Mischung mit der Temperaturveränderung ihrer Kristallisation darstellt, angegeben. Auf Fig. 2 ist die Kurve (*p*, *t*) angegeben, die die Veränderung der Kristallisationstemperatur der eutektischen Mischung in ihrer Abhängigkeit vom Drucke darstellt.

Bei der Destillation der wässerigen Lösungen von Salz- oder Salpetersäure unter Atmosphärendruck destilliert bekanntlich, nach der Entfernung des Überschusses der einen Komponente, ein Hydrat mit bestimmtem Siedepunkt, in dem manche Forscher sogar eine bestimmte Verbindung zu erkennen glaubten (z. B. $2\,HNO_3 \,.\, 3\,H_2O$).

Roscoe hat jedoch bewiesen, dass sich mit der Druckveränderung nicht nur die Temperatur, sondern auch die Zusammensetzung der konstant siedenden Mischung verändert und zwar ununterbrochen. Dasselbe war auch für viele andere konstant siedende Mischungen bewiesen. Deshalb fällt natürlich die Voraussetzung, dass das Maximum der Siedepunktstemperatur einem einfachen Verhältnis der Komponenten (einer bestimmten Verbindung) entspricht.

Eine vollkommene Analogie finden wir jetzt im Verhalten der eutektischen Mischungen gegenüber dem Druck. Wie in der vorliegenden Abhandlung gezeigt wird, ändert sich bei Druckveränderung nicht nur

die Kristallisationstemperatur der eutektischen Mischung, sondern auch ihre Zusammensetzung, und zwar ununterbrochen.

Augenscheinlich kann hier davon nicht die Rede sein, dass die Zusammensetzung der eutektischen Mischung den einfachen Verhältnissen der Komponenten entspricht, wie Mendelejew es zuliess und Gorbow[1]) es später beweisen wollte. Und sollte es überhaupt noch nötig sein zu beweisen, dass eutektische Mischungen keine bestimmten chemischen Verbindungen sind, gibt diese Untersuchung noch einen überzeugenden Beweis dafür.

Zusammenfassung.

1. Die Koordinaten von vier Mischungen von Urethan mit Benzol mit einer Urethankonzentration von 9·0, 27·5, 43·2 und 58·2 Gewichtsprozent sind untersucht und das Zustandsdiagramm des Systems Urethan-Benzol bei höheren Drucken bis 4050 kg/cm² ist aufgebaut worden.

2. Es ist bewiesen worden, dass sich die Konzentration der eutektischen Mischung bei Druckerhöhung erheblich ändert, so dass sie von 4·4 °/₀ Urethan bei Atmosphärendruck, bis zu 80 °/₀ bei einem Druck von 4050 kg/cm² anwächst.

3. Es ist bewiesen, dass sich bei gewissen Drucken und Konzentrationen die Reihenfolge der Kristallisation im System ändert und an Stelle des Urethans, das sich bei Atmosphärendruck als erstes aus der Schmelze ausscheidet, bei Druckerhöhung Benzol als erstes auskristallisiert.

[1]) Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. **41**, 1241 (1909).

Petrograd, Elektrotechnisches Institut, Chemisches Laboratorium.

Die Dissoziation und spezifische Wärme von Chlor und Chlorwasserstoff bei hohen Temperaturen.

Von

Kurt Wohl und Walter Kadow.

(Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin.)

(Eingegangen am 19. 10. 25.)

Die Explosionsmethode hat[1]) zu einer gleichzeitigen Bestimmung der spezifischen Wärme von HCl, H_2 und Cl_2 bei hohen Temperaturen, der Dissoziationsgleichung für Cl_2 und in weiteren Grenzen auch der Dissoziationsdaten von H_2 geführt. Drei verschiedene Versuchsreihen, in denen der gleichen explosiven Mischung (Chlorknallgas) H_2, Cl_2 oder $(HCl + H_2)$ beigemengt waren, liessen die verschiedenen kalorischen Effekte in sehr verschiedenem Grade hervortreten und gestatten so durch rechnerische Kuppelung eine Festlegung der Einzelgrössen. Als Unterlage für die Auswertung des Experiments mussten die Wärmetönung der HCl-Bildung, ihre Affinität bei niederen Temperaturen und die spezifischen Wärmen der genannten Gase bei Zimmertemperatur übernommen werden.

Diese Gruppe von Ergebnissen liess sich nun in einem Punkte, der gegenseitigen Abgrenzung der spezifischen Wärme und Dissoziation des Chlors, auf neue Weise experimentell prüfen und durch Messung der HCl-Dissoziation erweitern.

Die Rechnung.

Als Vokabularium für die weiteren Ausführungen sei eine Skizzierung des Rechenschemas vorangestellt, nach dem die erste Auswertung und Tabellierung der Explosionen erfolgt ist. Es ist wesentlich das schon in Abh. II angewandte Verfahren: Es werden der Anfangsdruck Pa, die Anfangstemperatur, und der Explosionsdruck Pe in Atm. gemessen; nach den Gasgesetzen folgt die Explosionstemperatur, die, auf die konstante Anfangstemperatur $Ta = 291^\circ$ abs. umgerechnet, Te genannt wird. Die Explosionstemperatur wird variiert, indem dem

---

[1]) K. Wohl, Zeitschr. f. Elektrochemie **30**, 36 und 49 (1924), weiterhin Abh. I und II genannt.

reinen Chlorknallgas wechselnde Mengen H_2 oder Cl_2 und bzw. oder HCl zugesetzt werden. Die Molzahl inerten oder überschüssigen Gases, bezogen auf ein Mol beim Explosionsvorgang gebildetes HCl, heisst mi_{H_2}, mi_{Cl_2} oder mi_{HCl}. Die Drucksteigerung bei der Explosion beruht nicht nur auf der Temperatursteigerung, sondern auch auf einer Vermehrung der Molekülzahl infolge auftretender Dissoziationen. Die wahre Explosionstemperatur Te' ist also gleich $Te - t$, wo t vom Grade der Dissoziation abhängt. Bei adiabatischem Verlauf der Explosion würde eine Temperatur $Te'_{\text{korr.}} = Te' + \mathrm{t}$ erreicht werden; t ist ein Mass für die Wärmeverluste während der Explosion. Letztere werden berücksichtigt, indem in alle Gleichungen als durch die Explosion bewirkte Temperatursteigerung $\Delta T'_{\text{korr.}} = Te' + \mathrm{t} - 291$ eingesetzt wird. Mit der Bildungswärme 22000 für ein Mol HCl folgen die Wärmekapazitäten im Gasgemisch nach der Gleichung

$$\frac{22000}{\Delta T'_{\text{korr.}}} = (1 + mi_{HCl})(Cm_{HCl} + D_{HCl}) + mi_{Cl_2}(Cm_{Cl_2} + D_{Cl_2}). \quad (1)$$

Cm bedeutet die mittlere Molarwärme des als Index angegebenen Gases bei konstantem Volumen zwischen Te' und 291°, D den „Dissoziationsanteil“. Je nach der gewählten Mischung kann an Stelle des Index Cl_2 auch H_2 treten und können mi_{HCl} oder mi_{H_2} bzw. mi_{Cl_2} gleich Null sein; auch die Grössen D können praktisch zu Null werden, wenn nämlich die Temperatur so niedrig oder der Druck so hoch oder, im Falle D_{HCl}, eines der Zerfallsprodukte in so grossem Überschuss vorhanden ist, dass die Dissoziation des betreffenden Gases vernachlässigt werden kann. Fasst man die in Gleichung (1) enthaltenen Dissoziationsanteile zusammen zu

$$\boldsymbol{D} = D_{HCl} + \frac{mi_{Cl_2} D_{Cl_2}}{1 + mi_{HCl}} \quad (1\,a)$$

(eventuell Index H_2 statt Cl_2), so lässt sich erstere Gleichung auch schreiben

$$\frac{22000}{\Delta T'_{\text{korr.}}} - (1 + mi_{HCl})\, Cm_{HCl} - mi_{Cl_2}\, Cm_{Cl_2} = (1 + mi_{HCl})\, \boldsymbol{D}. \quad (1\,b)$$

Die Dissoziationsanteile sind gegeben durch

$$D_{Cl_2} = \frac{U_{Cl_2} \cdot y}{\Delta T'_{\text{korr.}}}; \quad (2\,a)$$

$$D_{H_2} = \frac{U_{H_2} \cdot z}{\Delta T'_{\text{korr.}}}; \quad (2\,b)$$

$$D_{HCl} = D_{HCl(HCl)} + D_{HCl(Cl_2)} + D_{HCl(H_2)}; \quad (2\,c)$$

$$D_{HCl(HCl)} = \frac{U_{HCl} \cdot x}{\Delta T'_{\text{korr.}}}; \qquad (2\,\text{d})$$

$$D_{HCl(Cl_2)} = \frac{x \cdot y \cdot U_{Cl_2}}{2\,\Delta T'_{\text{korr.}}}; \qquad (2\,\text{e})$$

$$D_{HCl(H_2)} = \frac{x \cdot z \cdot U_{H_2}}{2\,\Delta T'_{\text{korr.}}}; \qquad (2\,\text{f})$$

x ist der Dissoziationsgrad von HCl, y von Cl_2, z von H_2. U_{Cl_2} und U_{H_2} bedeuten die Wärmetönungen der Bildung von einem Mol der betreffenden Gase aus den Atomen, U_{HCl} die von einem Mol HCl aus $^1/_2(H_2 + Cl_2)$ bei der Temperatur Te'. Die Form von D_{HCl} spiegelt den Zerfall von $2\,HCl$ in H_2 und Cl_2 und die teilweise weitere Aufspaltung dieser Dissoziationsprodukte in $2\,H$ und $2\,Cl$ wieder.

Die Hauptprüfung der numerischen Formeln für die vorstehend enthaltenen Molarwärmen, Wärmetönungen und Gleichgewichte wird in folgender Weise vorgenommen: Einmal wird $\boldsymbol{D}$ aus der Wärmebilanzgleichung (1 b) unter Einsetzung der formelmässigen Werte für die Molarwärmen als Restbetrag bestimmt; die so ermittelten Beträge werden mit $\boldsymbol{D}_{\text{exp.}}$ bezeichnet. Zweitens wird $\boldsymbol{D}$ nach Gleichung (1 a) und (2) mittels der thermodynamischen Formeln für K_{HCl}, Kp_{Cl_2} und Kp_{H_2} berechnet. Die so gewonnenen Zahlwerte heissen $\boldsymbol{D}_{\text{ber.}}$ Zu fordern ist die Übereinstimmung beider Grössen innerhalb der durch die jeweilige Aufgabe vorgeschriebenen Fehlergrenze. Gelegentlich empfiehlt es sich, die Prüfung an D_{Cl_2} oder D_{H_2} vorzunehmen [die mit $\boldsymbol{D}$ durch Gleichung (1 a) verbunden sind]; dann muss zur Ermittlung von $D_{Cl_2\,\text{exp.}}$ oder $D_{H_2\,\text{exp.}}$ aus Gleichung (1) der dort enthaltene Wert D_{HCl} vorher mittels der Gleichungen (2 c) bis (2 f) berechnet werden.

Die a fortiori notwendige Innehaltung der experimentellen Fehlergrenze wird durch die Angabe kontrolliert, um wieviel die Bildungswärme von HCl, 22000, geändert werden muss, um Gleichung (1 b) bei Einsetzen von $\boldsymbol{D}_{\text{ber.}}$ identisch zu erfüllen. In Abh. I ist als zulässiger mittlerer Fehler hierfür 0·4% angegeben; doch zeigt der Betrag der unregelmässigen Schwankungen in den Tabellen 6 und 9, dass diese Schätzung für die neu ausgeführten Explosionen noch zu hoch gegriffen ist; in der Tat werden stets weit bessere Übereinstimmungen erzielt.

Zu den früheren Versuchen.

Sowohl die in Abh. I und II diskutierten wie die neu ausgeführten Versuche lassen sich besser darstellen, wenn gegenüber den Formeln

in Abh. I und II $\log Kp_{Cl_2}$ bei allen Temperaturen um 0·045 vermindert und $\log K_{HCl}$ um 0·02 erhöht wird (beide Beträge liegen innerhalb der Fehlergrenzen, vgl. S. 469 und 473). Für die Explosionen mit reinem Chlorüberschuss aus Abh. I, genannt Cl_2-Explosionen [in Gleichung (1) mi_{HCl} und D_{HCl} gleich Null], zeigt sich das in folgender Gegenüberstellung.

Tabelle 1. Cl_2-Explosionen (Abh. I).

	Te'	1335	1522	1805	1941	1969	Mittel
Alte Formeln	$D_{Cl_2 \text{ber.}} - D_{Cl_2 \text{exp.}}$	− 0·009	− 0·053	+ 0·186	+ 0·070	+ 0·174	+ 0·072
	$\log K_{Cl_2 \text{ber.}}$ − $\log K_{Cl_2 \text{exp.}}$	− 0·034	− 0·056	+ 0·057	+ 0·013	+ 0·028	+ 0·002
	22000 ändern um	− 0·09 %	− 0·48 %	+ 1·16 %	+ 0·34 %	+ 0·79 %	+ 0·34 %

	Te'	1335	1523	1808	1945	1973	Mittel
Neue Formeln	$D_{Cl_2 \text{ber.}}$	0·215	0·695	2·815	4·593	5·216	
	$D_{Cl_2 \text{exp.}}$	0·237	0·779	2·716	4·649	5·185	
	$D_{Cl_2 \text{ber.}} - D_{Cl_2 \text{exp.}}$	− 0·022	− 0·084	+ 0·099	− 0·056	+ 0·031	− 0·006
	$\log Kc_{Cl_2 \text{ber.}}$ . .	− 5·715	− 4·577	− 3·310	− 2·836	− 2·745	
	$\log Kc_{Cl_2 \text{exp.}}$ . .	− 5·636	− 4·488	− 3·340	− 2·826	− 2·750	
	$\log K_{Cl_2 \text{ber.}}$ − $\log K_{Cl_2 \text{exp.}}$	− 0·078	− 0·089	+ 0·030	− 0·010	+ 0·005	− 0·028
	22000 ändern um	− 0·23 %	− 0·75 %	+ 0·62 %	− 0·27 %	+ 0·14 %	− 0·10 %

$K_{Cl_2 \text{exp.}}$ ist aus $D_{Cl_2 \text{exp.}}$ über $y_{\text{exp.}}$ [Gleichung (2a)] rückwärts berechnet worden. Über die Bedeutung der aufgeführten Grössen handelt der vorige Abschnitt.

Offenbar ist der Anschluss von Experiment und Rechnung vorzüglich. Die partielle Verschlechterung der Übereinstimmung bei den tiefsten Temperaturen, die sich auch am Mittelwert der $\log K$-Differenzen bemerkbar macht, ist bei der Kleinheit der D-Werte daselbst belanglos und liesse sich durch eine geringfügige Erhöhung der Cm_{Cl_2}-Kurve (um höchstens 0·025 = 0·37 %) derart kompensieren, dass die drei Mittelwerte in obiger Reihenfolge zu + 0·002, − 0·002 und − 0·03 % würden. Für die „H_2-Explosionen" [in Gleichung (1) Index H_2 statt Cl_2, $mi_{HCl} = 0$] und „HCl—H_2-Explosionen" [in Gleichung (1) Index H_2 statt Cl_2] der Abh. II spielen die obigen Veränderungen eine sehr geringe Rolle; die Darstellbarkeit dieser Explosionsreihen mit den neuen Formeln geht aus folgenden Tabellenauszügen hervor:

Tabelle 2. H_2-Explosionen (Abh. II).

Te'	2052	2059	2234	2326	2345	2423	2466	2513	Mittel
$D_{H_2\,ber.}$	0·067	0·070	0·169	0·253	0·272	0·394	0·459	0·556	
$D_{H_2\,exp.}$	0·083	0·073	0·203	0·281	0·258	0·360	0·489	0·492	
$D_{H_2\,ber.} - D_{H_2\,exp.}$.	− 0·016	− 0·003	− 0·034	− 0·028	+ 0·014	+ 0·034	− 0·030	+ 0·064	0
22000 ändern um .						Maximalwert: + 0·38 %			−0·04%
$\log K_{H_2\,ber.} - \log K_{H_2\,exp.}$	− 0·19	− 0·04	− 0·16	− 0·09	+ 0·05	+ 0·08	− 0·06	+ 0·11	− 0·04

Tabelle 3. HCl-H_2-Explosionen (Abh. II).

Te'	1955	2115	2135	2318	2539	2578	Mittel
$D_{ber.}$	0·067	0·091	0·097	0·219	0·536	0·990	
$D_{exp.}$	0·060	0·114	0·127	0·208	0·589	0·970	
$D_{ber.} - D_{exp.}$ . .	+ 0·007	− 0·023	− 0·030	+ 0·011	− 0·053	+ 0·020	− 0·011
22000 ändern um			Maximalwert: − 0·66 %				− 0·14 %

Die bei tieferer Temperatur liegenden H_2-Explosionen werden durch die Änderung der Dissoziationsformeln überhaupt nicht berührt.

Der Anschluss der neuen Versuche an die alten wurde gesichert, indem mit den neuen Membranmanometern zu Beginn und Ende unserer Explosionen einige Stichproben aus den alten Versuchsreihen ausgeführt wurden, die in folgenden Tabellen enthalten sind.

Tabelle 4. Cl_2-Explosionen.

Nr.	mi_{Cl_2}	Pa	Pe	Te	t in Grad (Wärmeverluste)
1	1·993	0·9930	4·817	1397	+ 2
4	1·529	0·9987	5·409	1560	+ 2
2	1·224	1·008	5·961	1700	+ 2
3	0·7365	1·016	6·899	1968	0

Tabelle 5. H_2-Explosionen.

Nr.	mi_{H_2}	Pa	Pe	Te	t in Grad
3	2·039	0·9947	5·529	1606	+ 17
1	1·337	0·9813	6·626	1957	+ 4
2	1·205	0·9972	7·013	2049	+ 2
4	0·6469	1·001	8·516	2478	0

Trägt man die ($Te_{\text{korr.}} = Te + t$)-Werte dieser und der alten Versuche gegen *mi* graphisch auf, so liegen die neuen Zahlen unregelmässig mit höchstens $\pm 5^{\circ}$ Fehler um die alten Kurven gruppiert. Sie bestätigen also die alten Ergebnisse vollkommen und bedürfen keiner besonderen Durchrechnung. Die neue Cl_2-Explosion bei 1700° hat besonderen Wert, weil sie eine grosse Lücke in der alten Explosionsreihe ausfüllt.

Von den Formeln, die den Tabellen 1 bis 3 zugrunde liegen, interessieren weiterhin die folgenden:

$$Cm_{HCl} = 4.963 + \frac{E_{HCl}}{(T - 291)} \qquad (3)$$

$$Cm_{Cl_2} = 4.963 + \frac{(E_{Cl_2} - 93)}{(T - 291)} \qquad (4)$$

$$\log K_{HCl} = \frac{-43900 + F_{H_2} + F_{Cl_2} - 2F_{HCl}}{4.571\,T} - 0.94 \qquad (5)$$

$$\log Kp_{Cl_2} = \frac{-57000}{4.571\,T} + 1.5 \log T - \frac{F_{Cl_2}}{4.571\,T} + 1.321. \qquad (6)$$

Die Grössen E bedeuten Einsteinfunktionen der Energieinhalte, F der freien Energien der betreffenden Molekülschwingungen; sie sind zu berechnen für H_2, HCl und Cl_2 mit $\beta\nu = 5340$, 3420 und 902. Die Zahl der Freiheitsgrade ist bei H_2 und HCl natürlich 2, bei Cl_2 gleich 2.2. Für $\log K_{HCl}$ seien hier einige Zahlen angegeben:

T	1600	2000	2200	2400	2600
$\log K_{HCl}$	-6.65	-5.40	-4.95	-4.58	-4.27.

Numerische Werte der übrigen drei Grössen finden sich in den Tabellen 1, 6 und 9.

Chlor.

Die Auswertung der Cl_2-Explosionen liefert primär die Summe aus der mittleren Molarwärme Cm_{Cl_2} des undissoziierten Chlors und dem Dissoziationsanteil D_{Cl_2}, genannt scheinbare Molarwärme Cs_{Cl_2} [Gleichung (1)]. Die Zerlegung dieser Grösse erfolgte in Abh. I derart, dass die Änderung von D_{Cl_2} mit der Temperatur dem zweiten Hauptsatze gehorchte und der Temperaturverlauf von Cm_{Cl_2} plausibel wurde. Das Eigentümliche dieses Verfahrens lag darin, dass, während sich die spezifischen Wärmen von H_2 und HCl durch Vergleich von Explosionen verschiedener Gemische mit der gleichen Maximaltemperatur ergaben, Cm_{Cl_2} durch Kuppelung von Explosionen mit verschiedenen Maximal-

temperaturen berechnet wurde. Im ersteren Falle hatten also die gesuchten spezifischen Wärmen in den kombinierten Explosionen denselben Wert, im zweiten Falle variierte nicht nur D_{Cl_2}, sondern auch Cm_{Cl_2} von Versuch zu Versuch. Die Durchführung der Rechnung unter Beobachtung der Fehlergrenzen zeigte, dass der mögliche Spielraum für diese Trennungsart der Unbekannten überraschend klein wurde. Immerhin, da Cm_{Cl_2} die letzte aller aus dem Versuchssystem der Abh. I und II ermittelten Unbekannten war, erschien eine Kontrolle gerade dieser Grösse (und damit zugleich der Chlordissoziation) in der sonst geübten Art erwünscht. Zu diesem Zwecke führten wir Explosionen von Chlorknallgas mit zugemischtem $HCl + Cl_2$ aus; die Ergebnisse von Experiment und Rechnung enthält folgende Tabelle.

Tabelle 6. $HCl-Cl_2$-Explosionen.

Nr.:	1	2	3	Mittel
mi_{HCl}	0·8732	0·4061	0·3124	
mi_{Cl_2}	0·6037	0·5013	0·3047	
Pa	0·8718	0·8682	0·8666	
Pe	5·015	5·786	6·459	
Te	1673	1933	2160	
t	3	3	2	
t	22	65	106	
Te'	1651	1868	2054	
Cm_{HCl}	5·678	5·783	5·857	
Cm_{Cl_2}	6·886	6·914	6·935	
x in %	0·0002	0·001	0·007	
y in %	5·39	13·32	27·60	
z in %	5	13	16	
D_{HCl}	—	—	0·002	
D_{Cl_2} ber.	2·208	4·689	8·646	
D_{Cl_2} exp.	2·229	4·633	8·710	
D_{Cl_2} ber. $-$ D_{Cl_2} exp.	$-$0·021	+0·056	$-$0·064	$-$0·010
22000 ändern um	$-$0·07%	+0·20%	$-$0·16%	$-$0·01%
$\log K_{Cl_2}$ ber. $- \log K_{Cl_2}$ exp.	$-$0·008	+0·010	$-$0·006	$-$0·001

Die Grössen sind in dem Abschnitt „Die Rechnung“ erklärt; vgl. auch die Bemerkung zu Tabelle 1.

Man sieht zunächst, dass diese Versuche durch die an den alten Explosionen bewährten Formeln optimal wiedergegeben werden. Zu einer Ausnutzung der neuen Explosionen in dem oben angedeuteten Sinne führt folgende Überlegung: Die neuen Gemische geben die gleiche Maximaltemperatur wie die Cl_2-Explosionen mit einer geringeren Menge,

also einem geringeren Partialdruck überschüssigen Chlors, da eine gewisse Wärmemenge von dem zugesetzten HCl-Gase verschluckt wird. Dem verminderten Druck entspricht ein höherer Dissoziationsgrad und folglich [Gleichung (2a)] ein grösserer Dissoziationsanteil, während die Molarwärme sich natürlich bei gleichbleibender Temperatur nicht ändert. Die so erzielte Variation der scheinbaren Molarwärme Cs_{Cl_2} — der unmittelbar aus dem Experiment folgenden Grösse — bei konstanter Temperatur legt nun die Einzelwerte Cm_{Cl_2} und D_{Cl_2} auf eine neue, voraussetzungslose Weise fest: Bezieht sich der Index 1 auf die Cl_2-, der Index 2 auf die $HCl—Cl_2$-Explosionen, und bedeutet p den Partialdruck des Chlors bei der Explosionstemperatur, so ist bei gleichen Temperaturen wegen

$$Cm_{Cl_2} + D_{Cl_2} = Cs_{Cl_2} \qquad (7a)$$

und

$$Cm_1 = Cm_2 \qquad (7b)$$

auch

$$D_2 - D_1 = Cs_2 - Cs_1 \qquad (7c)$$

und ferner

$$\frac{D_2}{D_1} = \frac{y_2}{y_1} = \sim \sqrt{\frac{p_1}{p_2}}\,. \qquad (7d)$$

Die p-Werte sind ebenso wie die Daten für Cs_{Cl_2} direkt durch die Einzelexplosionen gegeben [die genauen Werte folgen allerdings erst durch Hin- und Rückrechnung; in praxi wird auch die eine Versuchsreihe (Cl_2-Explosionen) auf die Maximaltemperatur der anderen interpoliert bzw. extrapoliert werden müssen]. Somit sind D_1, D_2 und Cm_{Cl_2} aus letzteren Grössen berechenbar.

Die Bedeutung dieses Verfahrens und damit der $HCl—Cl_2$-Explosionen lässt sich auch so aussprechen, dass die Formeln für die spezifische Wärme und Dissoziation des Chlors, die mittels der Gleichung der Reaktionsisochore gewonnen waren, hier eine Prüfung längs der Reaktionsisotherme erfahren. Der günstige Ausfall dieser Prüfung ist bereits durch die ausgezeichnete Übereinstimmung von $D_{Cl_2\,\text{ber.}}$ und $D_{Cl_2\,\text{exp.}}$ in den Tabellen 1 und 6 und die darin zutage tretende Widerspruchslosigkeit der beiden Versuchsreihen erwiesen: Setzt man für Cs_{Cl_2} die theoretischen Werte $Cm_{Cl_2} + D_{Cl_2\,\text{ber.}}$ ein, so sind die Gleichungen (7) identisch erfüllt.

Die Schärfe der Prüfung wird sich in der Art zeigen, wie bei Benutzung der experimentellen Werte von Cs_{Cl_2}, also der Zahlen für $Cm_{Cl_2} + D_{Cl_2\,\text{exp.}}$ in den Tabellen 1 und 6, die Differenzen zwischen Rechnung und Versuch in diese Gleichungen eingehen. Man erhält, wenn man die mit den $Cs_{Cl_2\,\text{exp.}}$-Werten aus den Gleichungen (7) sich ergebenden Grössen durch einen Strich bezeichnet:

$$D_{1\,\text{ber.}} - D'_{1\,\text{exp.}} = \frac{(D_{2\,\text{ber.}} - D_{2\,\text{exp.}}) - (D_{1\,\text{ber.}} - D_{1\,\text{exp.}})}{\frac{D_2}{D_1} - 1} \qquad (8\text{a})$$

$$D_{2\,\text{ber.}} - D'_{2\,\text{exp.}} = \frac{(D_{2\,\text{ber.}} - D_{2\,\text{exp.}}) - (D_{1\,\text{ber.}} - D_{1\,\text{exp.}})}{1 - \frac{D_1}{D_2}} \qquad (8\text{b})$$

$$\left.\begin{aligned} Cm_{\text{ber.}} - Cm'_{\text{exp.}} &= (D_{1\,\text{ber.}} - D_{1\,\text{exp.}}) - (D_{1\,\text{ber.}} - D'_{1\,\text{exp.}}) \\ &= (D_{2\,\text{ber.}} - D_{2\,\text{exp.}}) - (D_{2\,\text{ber.}} - D'_{2\,\text{exp.}}). \end{aligned}\right\} \qquad (8\text{c})$$

In den Gleichungen für D erscheint ein charakteristischer Nenner, dessen reziproker Wert sich aus folgender Tabelle ergibt:

Tabelle 7.

Te'	1651	1868	2054
p_1	3·29	3·10	2·75
	interpoliert		extrapoliert
p_2	1·27	1·66	1·48
$\frac{D_2}{D_1}$	1·61	1·36	1·34
Faktor in Gleichung (8a)	1·64	2·78	2·94
Faktor in Gleichung (8b)	2·64	3·78	3·94

Wäre $\frac{D_2}{D_1} = 1$ [also nach Gleichung (7d) $p_1 = p_2$), so würden diese Faktoren gleich ∞ werden, man könnte also, wie selbstverständlich, aus den Gleichungen (7) und (8) nichts Neues erfahren. Wäre $\frac{D_2}{D_1} = \infty$ (also $D_1 = 0$, $p_1 = \infty$), so hätte der Faktor in Gleichung (8b) den Wert 1, und die Differenzen $D_{Cl_2\,\text{ber.}} - D_{Cl_2\,\text{exp.}}$ aus den Tabellen 1 und 6 wären unmittelbar das Mass für die Genauigkeit der isothermen Bestimmung von D_2 und Cm_{Cl_2}. Bei der hier erzielten Verschiedenheit von D_2 und D_1 vergrössern sich die in $D_{Cl_2\,\text{ber.}} - D_{Cl_2\,\text{exp.}}$ erscheinenden Fehler um die Faktoren der Tabelle 7. Letztere Fehler in den Tabellen 1 und 6 bezeichnen an sich ja nur den Grad der erreichten Anpassung, sagen aber noch nichts über deren Eindeutigkeit. Diese war vielmehr in Abh. I durch probeweises Variieren von Cm_{Cl_2} besonders geprüft worden. Die Gleichungen (8) liefern nun wirkliche Fehlergrenzen; d. h., wenn die Werte $D_{Cl_2\,\text{ber.}}$ nur als Hilfszahlen betrachtet werden, um die mittlere Kurve durch die Experimentalwerte von Cs_{Cl_2} zu ziehen, so resultieren nunmehr die wahren D_{Cl_2}- und Cm_{Cl_2}-Werte mit einer von der

Sicherheit des Kurvenzuges nach den Gleichungen (8) abhängigen Genauigkeit. Setzt man für die Cl_2-Explosionen, wo im ganzen 12 Versuche vorliegen, die halbe mittlere Schwankung der Einzelversuche (± 0·029) als Spielraum der endgültigen mittleren Kurve an (das entspricht etwa dem anders formulierten Ansatz in Abh. I), für die $HCl-Cl_2$-Explosionen die volle mittlere Schwankung (± 0·047)[1], so ergibt sich folgende Tabelle, in der aus den Werten $D'_{\text{exp.}}$ bereits $\log K'_{Cl_2 \text{exp.}}$ ausgerechnet ist (vgl. die Bemerkung unter Tabelle 1).

Tabelle 8.

Te'	Entgegengesetzes Vorzeichen der Fehler			Gleiche Vorzeichen der Fehler		
	1651	1868	2054	1651	1868	2054
$\log K_{Cl_2 \text{ber.}} - \log K'_{Cl_2 \text{exp.}}$.	± 0·076	± 0·051	± 0·024	± 0·019	± 0·012	± 0·007
$\frac{Cm_{Cl_2 \text{ber.}} - Cm'_{Cl_2 \text{exp.}}}{Cm_{Cl_2 \text{ber.}}}$ . .	∓ 2·2%	∓ 3·5%	∓ 3·7%	0%	∓ 0·3%	∓ 0·4%

Man erkennt, dass die Reaktionsisotherme mit befriedigender Schärfe, auf weniger als ± 0·08 im $\log K_{Cl_2}$ verifiziert ist, und dass Cm_{Cl_2} damit auf neue Weise zu dem gleichen Wert mit nur wenig grösserer Fehlergrenze bestimmt ist wie in Abh. I, wo die Unsicherheit zu im allgemeinen unter 2% ermittelt war. Die Festlegung der Dissoziationswärme des Chlors daselbst auf 57000 ± 2000 cal. ist durch die hier hinzugekommenen 7 vorzüglich stimmenden Versuche mit Chlor, deren einer den Versuchsbereich um 85° erweitert hat, weiter experimentell gesichert worden, und damit muss auch die Fixierung der mittleren Molarwärme des Chlors auf 6·83 ± 0·1 bei 1335° abs. aufrecht erhalten werden, die durch Extrapolierung des dort sehr kleinen und folglich mit kleiner absoluter Fehlergrenze behafteten Dissoziationsanteils erzielt war.

Noch ein Wort zur Genauigkeit von $\log K_{Cl_2}$, über die in Abh. I nichts gesagt ist. Bei 1973° abs. ist D_{Cl_2} nach Abh. I auf 0·2 cal. sicher. Mit $U_{Cl_2} = 55000 \pm 2000$ folgt daraus nach Tabelle 1 und Gleichung (2a) ein möglicher Fehler von ± 0·06 für $\log K_{Cl_2}$. Infolge der Unsicherheit von U_{Cl_2} ist dann bei 1335° (Tabelle 1) die Schwankungsbreite für

[1]) Die (sehr geringe) Unsicherheit der mittleren Molarwärme von HCl, dem Reaktionsprodukt des Chlorknallgases, geht in beide Explosionsreihen gleichmässig ein und kompensiert sich fast vollständig.

$\log K_{Cl_2}$ gleich $\pm 0{\cdot}17$, bei 2603° (Tabelle 9) gleich $\pm 0{\cdot}11$. Zu ähnlichen Werten führt Tabelle 8, wenn man zu den dortigen $\log K_{Cl_2}$-Differenzen (die nur zur Charakteristik der Isothermen dienen) den Einfluss des möglichen Fehlers von U_{Cl_2} entsprechend Gleichung (2a) in Höhe von $\pm 0{\cdot}031$ hinzufügt.

Chlorwasserstoff.

Da, wie bereits in Abh. II erwähnt, die Messung der HCl-Dissoziation bei 1810° abs. durch Loewenstein[1]) sicher falsch ist, und die Gleichung (5) der HCl-Dissoziation daher nur bei Zimmertemperatur eine scharfe Prüfung erfahren hat, schien uns eine Neubestimmung bei hoher Temperatur erwünscht. Hierzu waren Explosionen notwendig, in denen der kalorische Effekt der HCl-Dissoziation, also die Menge und der Dissoziationsgrad von HCl, möglichst gross war. Folglich setzten wir dem stöchiometrischen Chlorknallgas nur das Reaktionsprodukt HCl als inertes Gas zu, so dass bei der Explosionstemperatur ein reines HCl-Gas vorlag, dessen Dissoziation durch keinen Überschuss einer Komponente zurückgedrängt war. Diese „HCl-Explosionen" sind in der folgenden Tabelle 9 zusammengefasst.

Die Bedeutung der aufgeführten Grössen ist in dem Abschnitt „Die Rechnung" angegeben. Die kleinen Beträge mi_{Cl_2} und mi_{H_2} (dritte und vierte Zeile) liessen sich beim Einlass der Gase nicht vermeiden. Aus der zwölften Zeile ist der Dissoziationsgrad x von HCl zu ersehen. Die beiden letzten Zeilen zeigen, dass diese Explosionen mit der Gleichung (5) der HCl-Dissoziation vorzüglich berechenbar sind; ihre Eignung zur Festlegung von K_{HCl} (und damit auch zur selbständigen Prüfung von Cm_{HCl}) ergibt sich folgendermassen:

In Abh. II waren zur Ermittlung von Cm_{HCl} Explosionen mit inertem $HCl + H_2$ ausgeführt worden (vgl. Tabelle 3), in denen Cm_{HCl} den wesentlichen Anteil der Wärmekapazität ausmachte und die HCl-Dissoziation weitgehend zurückgedrängt war. Durch Kuppelung mit Explosionen, bei denen reines H_2 als inertes Gas diente (vgl. Tabelle 2), liessen sich die auf H_2 bezüglichen Grössen eliminieren (D_{H_2} bis auf einen minimalen Rest), und die Tabelle 6 daselbst zeigte, dass die Werte $Cm_{HCl} + D_{HCl}$ (dort D'_{HCl} genannt) $= Cs_{HCl}$ der $HCl—H_2$-Reihe[2]) mit einer mittleren Schwankung von $\pm$ **0·016** herauskamen. Mit diesen Explosionen lässt sich nun analog zu unserem Vorgehen beim Chlor zufolge Gleichung

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **54**, 725 (1906).

[2]) Dass es sich in der Tabelle um diese Grösse handelt, ist erst nach einer kleinen Umformung ersichtlich.

Tabelle 9. HCl-Explosionen.

Tabelle 9. *HCl*-Explosionen.

Nr.:	2	5	1	4	6	8	3	7	9	10	Mittel
mi_{HCl}	1·020	0·8974	0·8004	0·8160	0·6542	0·5690	0·4812	0·4662	0·4463	0·3024	
mi_{Cl_2}	0·0043	—	0·0099	—	0·0077	0·0033	—	—	0·0041	—	
mi_{H_2}	—	0·0016	—	0·0111	—	—	0·0007	0·0035	—	0·0098	
Pa	0·9088	0·9107	0·9109	0·9210	0·9131	0·8742	0·8974	0·9266	0·9380	0·9099	
Pe	6·419	6·678	6·917	6·988	7·338	7·266	7·628	8·006	8·114	8·380	
Te	2065	2145	2220	2214	2344	2421	2492	2513	2537	2674	
t	13	12	11	11	10	8	6	7	6	6	
t	10	12	21	14	30	36	42	44	51	71	
Te'	2055	2133	2199	2200	2314	2385	2450	2469	2486	2603	
Cm_{HCl}	5·857	5·889	5·911	5·912	5·952	5·975	5·994	5·999	6·004	6·041	
x in %	0·824	1·342	1·148	1·398	1·959	2·830	3·658	3·760	3·739	5·528	
y in %	79·6	84·4	82·7	88·0	87·1	89·5	91·2	91·7	91·3	93·4	
z in %	1·44	1·62	2·65	1·78	3·42	3·86	4·42	4·51	5·10	6·47	
$D_{Cl_2} \cdot \frac{mi_{Cl_2}}{1 + mi_{HCl}}$	0·0527	—	0·1315	—	0·1095	0·0495	—	—	0·0640	—	
$D_{H_2} \cdot \frac{mi_{H_2}}{1 + mc_{HCl}}$	—	0·0007	—	0·0054	—	—	0·0009	0·0048	—	0·0015	
$D_{HCl\,(HCl)}$	0·1045	0·1633	0·1349	0·1644	0·2177	0·3043	0·3798	0·3889	0·3837	0·5387	
$D_{HCl\,(Cl_2)}$	0·1023	0·1690	0·1368	0·1772	0·2316	0·3319	0·4235	0·4336	0·4257	0·6100	
$D_{HCl\,(H_2)}$	0·0031	0·0057	0·0076	0·0062	0·0158	0·0248	0·0357	0·0372	0·0416	0·0738	
D_{HCl}	0·2099	0·3380	0·2793	0·3478	0·4651	0·6610	0·8390	0·8597	0·8510	1·2225	
$D_{ber.}$	0·2626	0·3387	0·4108	0·3532	0·5746	0·7105	0·8399	0·8645	0·9150	1·2240	
$D_{exp.}$	0·2571	0·3500	0·4115	0·3639	0·5574	0·6809	0·8641	0·8550	0·8874	1·2431	
$D_{ber.} - D_{exp.}$	+ 0·0055	— 0·0113	— 0·0007	— 0·0107	+ 0·0172	+ 0·0296	— 0·0242	+ 0·0095	+ 0·0276	— 0·0191	+ 0·002
$\frac{D_{ber.} - D_{exp.}}{D_{ber.}}$ in %	+ 2·2	— 3·4	— 0·2	— 3·0	+ 3·0	+ 4·2	— 2·9	+ 1·1	+ 3·0	— 1·6	+ 0·2%
22000 ändern um (%)	+ 0·09	— 0·18	— 0·01	— 0·17	+ 0·26	+ 0·43	— 0·36	+ 0·14	+ 0·40	— 0·26	+ 0·03%

(7) und (8) die *HCl*-Reihe (Tabelle 9) isotherm kuppeln; im Falle des Chlors war die Grösse des Dissoziationsanteils bei gleichbleibender Temperatur durch wechselnden Druck variiert worden, hier geschieht es durch veränderte Mengenverhältnisse der Reaktionsteilnehmer. Letztere könnten, ebenso wie die Chlordrucke in Tabelle 7, aus den Einzelexplosionen ermittelt werden, doch geben die Werte $D_{HCl\,\text{ber.}}$ in Tabelle 5 der Abh. II und Tabelle 9 hier ein getreues Bild der äusseren Bedingungen, so dass wir das Verhältnis der D_{HCl}-Werte bequemlichkeitshalber direkt aus diesen Einzelwerten bilden[1]. Der Fall liegt beim *HCl* günstiger als beim Chlor, weil bei den $HCl—H_2$-Explosionen D_{HCl} absichtlich möglichst klein gemacht war, so dass das Verhältnis der D_{HCl}-Werte bei den hier verglichenen Versuchsreihen viel grösser ist. Einen besonderen Vorzug bedeutet auch die geringe mittlere Schwankung ($\pm$ **0·016**) der zehn *HCl*-Explosionen (Tabelle 9; dritte Zeile von unten), die ohne merklichen Temperaturgang über einen Bereich von 550° Geltung hat.

Wir berechnen also im Prinzip aus der Verschiedenheit von Cs_{HCl} in beiden Reihen die Werte von Cm_{HCl} und D_{HCl} entsprechend den Gleichungen (7); da wir aber aus Tabelle 3 (und 2) und 9 schon wissen, welches das Resultat ist, beurteilen wir die Sicherheit des Verfahrens entsprechend den Gleichungen (8) durch die Fehlergrenzen, die aus den Schwankungen der Experimentalwerte entstehen. Nehmen wir für letztere die genannten Zahlen $\pm 0·16 \mp 0·16$, so erhalten wir:

Tabelle 10.

$HCl—H_2$-Expl.		HCl-Expl.		$\frac{D_2}{D_1}$	$\frac{D_{2\,\text{ber.}} - D'_{2\,\text{exp.}}}{D_{2\,\text{ber.}}}$	$\frac{Cm_{HCl\,\text{ber.}} - Cm_{HCl\,\text{epx.}}}{Cm'_{HCl\,\text{ber.}}}$
Te'	D_1	Te'	D_2			
2135	0·070	2133	0·338	4·8	± 13·5%	∓ 0·51%
2318	0·144	2314	0·465	3·2	± 13·1%	∓ 0·75%
		interpoliert				
2539	0·343	2539	1·03	3·0	± 12·1%	∓ 1·8%

In die beiden obersten Reihen konnten wirkliche Explosionsdaten eingesetzt werden; für die unterste musste D_2 interpoliert und D_1 mit einem möglichen Fehler von $\pm 0·067$ angesetzt werden, weil bei dieser Temperatur keine H_2-Explosion mehr vorlag, die die Unsicherheit der Wasserstoffdaten eliminieren konnte.

[1]) In Tabelle 7 musste auf die Drucke zurückgegangen werden, weil für die höchste Temperatur der Partialdruck des Chlors in der „Cl_2-Explosions"-Reihe sehr sicher extrapolierbar war, der Dissoziationsanteil direkt aber nur sehr schwierig.

In der letzten senkrechten Reihe bestätigt sich zunächst, dass die mittlere Molarwärme von HCl die genaueste überhaupt nach der Explosionsmethode gemessene Grösse ist. Ihr mittlerer Fehler war in Abh. II zu etwa $^1/_2$% angegeben, doch liefert für eine so genaue Fixierung erst die hier unternommene Messung von K_{HCl} die Unterlage.

Die Unsicherheit der D_2-Werte um rund 13% ergibt einen Fehler im $\log K_{HCl}$ von $\pm 0{\cdot}11$; doch ist auch bei festgehaltenem D_{HCl}-Wert noch zufolge Gleichung (2c) und (2e) eine Schwankung von K_{HCl} nach Massgabe des Spielraums von K_{Cl_2} möglich. Eine Prüfung der Verhältnisse an Hand der Tabelle 9 zeigt, dass K_{HCl} sich etwa um den reziproken Faktor von K_{Cl_2} ändern muss. Der Einfluss der H_2-Dissoziation auf den Fehler von K_{HCl} kann wegen der Kleinheit von $D_{HCl\,(H_2)}$ und $D_{H_2} \ldots$ in Tabelle 9 vernachlässigt werden. Demnach ist $\log K_{HCl}$ auf $\pm 0{\cdot}11 \pm 0{\cdot}11 = \pm 0{\cdot}22$ genau bestimmt. Einen Einfluss auf die Grösse von D_{HCl} hat aber nur der erste Summand des Fehlers, und damit ist die Festlegung von Cm_{HCl} in Abh. II mehr als gerechtfertigt.

Das Experiment.

Zu den experimentellen Angaben in Abh. I und II sind nur einige Worte hinzuzufügen. Die druckempfindlichen Stahlmembranen wurden von der Firma Schäffer & Budenberg bezogen und waren nachwirkungsfreier und in ihren Eigenschaften erheblich konstanter wie die früheren, so dass wir nicht genötigt waren, die Explosionen durch häufige Neueichungen zu unterbrechen. Durch besondere Versuche stellten wir fest, dass die Empfindlichkeit der Membranen zwischen 14° und 25° C temperaturunabhängig war. Auch war es auf die Grösse der Ausschläge ohne Einfluss, ob die Eichungen mit steigenden oder fallenden Drucken vorgenommen wurden. Der Nachteil, dass der auf den Membranen exzentrisch aufsitzende Hohlspiegel, der zur optischen Übertragung ihrer Ausbauchung diente, bei brisanten Explosionen häufig abflog, liess sich dadurch beheben, dass das Spiegelchen statt aus Glas aus Stahl angefertigt wurde. Ein auf seiner Rückseite befindlicher Zapfen wurde in eine Messinghülse eingepresst, die ihrerseits auf die Membran aufgelötet war. Die schnellen Schwingungen der Membran, die bei den brisantesten Explosionen auftraten, konnten auf dem rotierenden Film[1]) besser sichtbar und messbar gemacht werden, indem

[1]) Der Film wurde uns durch die liebenswürdige Vermittlung von Herrn Prof. Dr. J. Eggert seitens der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation zur Verfügung gestellt, der wir auch an dieser Stelle unsern wärmsten Dank aussprechen.

die Umdrehungsgeschwindigkeit der Filmtrommel in diesen Fällen auf ein Drittel des sonstigen Tempos herabgesetzt wurde. Der tote Raum zwischen Explosionsbombe und Ablesebarometer wurde wesentlich vermindert. Für den Einlass von *HCl*-Gas bis zum beabsichtigten Partialdruck wurde ein besonderes Gefässbarometer eingebaut, in dem das Quecksilber mit Paraffin bedeckt war. Die Andeutungen einer geringen Nachverbrennung, die bei den $HCl—H_2$-Explosionen der Abh. II gefunden wurden, fehlten auf den Photodiagrammen der *HCl*-Explosionen vollständig. Die Wärmeverluste und Schwingungserscheinungen boten gegenüber den bisherigen Erfahrungen nichts Neues[1]).

Zusammenfassung.

Die mittlere spezifische Wärme von undissoziiertem Chlor [Gleichung (4)] und die Dissoziation von Chlor in die Atome [Gleichung (6)], die nach der Explosionsmethode bestimmt waren[2]), wurden durch eine neuartige Explosionsreihe und Berechnungsweise bestätigt. Beide Grössen sind nunmehr nach dieser Methode über einen Bereich von mehr als 700°, zwischen 1335° und 2054° abs., verfolgt und bei drei Temperaturen mit dem Massenwirkungsgesetz geprüft worden. Danach ist $\log K_{Cl_2}$ in diesem Intervall durchschnittlich auf ± 0·12 sicher und die Dissoziationswärme beim abs. Nullpunkt, 57000, wie schon früher angegeben, auf ± 2000 cal.[2]).

Die Gleichgewichtskonstante der Chlorwasserstoffdissoziation wurde zwischen 2055° und 2603° abs. mit einer Genauigkeit von ± 0·22 für den $\log K_{HCl}$ gemessen. Die gefundenen Werte stimmen mit denen überein, die sich durch Extrapolation der Gleichgewichtsmessungen bei Zimmertemperatur [Gleichung (5)] ergeben[3]).

Damit erfahren auch die loc. cit. bestimmte mittlere spezifische Wärme und Dissoziation von Wasserstoff und besonders die mittlere spezifische Wärme von Chlorwasserstoff eine wesentliche Sicherung.

---

[1]) Doch soll grundsätzlich auf die Wärmeverluste wie den Explosionsvorgang überhaupt in einer folgenden Arbeit näher eingegangen werden. W.

[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **30**, 36 und 49 (1924).

[3]) Auf die Dissoziationsmessungen anderer Autoren soll in einer folgenden Arbeit eingegangen werden. W.

Bücherschau.

Ostwald-Luther, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen. Unter Mitwirkung von W. Bothe-Berlin, W. Gerlach-Tübingen, R. Gross-Greifswald, H. v. Halban-Frankfurt, R. Luther-Dresden, F. Paneth-Berlin, F. Weigert-Leipzig, herausgegeben von C. Drucker-Leipzig. Vierte neubearbeitete Auflage. XX und 814 Seiten mit 564 Figuren im Text und drei Tafeln. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1925. Preis geh. 32 M., geb. 35 M.

Nach 15 Jahren Pause ist endlich der „Ostwald-Luther“ wieder erschienen, der früher jedem angehenden und fertigen Physiko-Chemiker unentbehrlich dünkte. Ein Blick in das neue Buch genügt, um sich davon zu überzeugen, dass sowohl in bezug auf Auswahl wie Darstellung des Stoffes dieses Buch anderen Hilfsbüchern weit überlegen ist. Der Verfasser hat Wert darauf gelegt, eine Reihe hervorragender Mitarbeiter zu gewinnen, von denen jeder diejenigen Gebiete übernommen hat, die er durch langjährige experimentelle Erfahrung völlig beherrscht. Nur so konnte ein dera[illegible] vollendetes Werk zustande kommen. Das erste Kapitel, „Das Rechnen“ überschrie[illegible], [illegible]hält auf etwa 50 Seiten die zur Auswertung von Beobachtungsergebnissen er[illegible]erlichen Rechenoperationen. Ich kenne keine zweite, ebenso knappe und plastische Darstellung dieses Gegenstandes, wie diese, aus Luthers Feder hervorgegangene. Die folgenden Kapitel handeln über Längenmessen, Wägung, Temperaturmessung und Thermostaten. Hier vermisst der Referent z. B. ein genaueres Eingehen auf Mikrowägungen. Sonst aber sind neuere Methoden gebührend berücksichtigt. Das gleiche gilt von den folgenden Kapiteln: Glasblasen und technische Hilfsarbeiten, Druckmessungen, Volumen, Dichte, Wärmeausdehnung, Kompressibilität, Siedepunkt, Dampfdruck, Schmelzpunkt, kritische Grössen, innere Reibung, Oberflächenspannung, Diffusion, Löslichkeit, Molekulargewichtsbestimmungen und kalorimetrische Arbeiten. Eine Unsumme experimenteller Erfahrung, die sich der Forscher nur in jahrelanger, emsiger Arbeit aneignen kann, ist in diesen Abschnitten niedergelegt. Der hier zur Verfügung stehende Raum verbietet ein Eingehen auf Einzelheiten. Wenn auch viel Neues hinzugekommen ist, so gruppiert sich dieses doch im allgemeinen um das schon aus früheren Auflagen Bekannte. Dies gilt nicht mehr für die beiden letzten Abteilungen des Werkes, welche die elektrischen und optischen Messmethoden behandeln. Nur die Kapitel über Elektrische Messungen, Elektromotorische Kraft, Elektrizitätsmenge und Überführungszahl sind im wesentlichen unverändert übernommen. Dem Kapitel über die Leitfähigkeit der Elektrolyte ist der jedem sehr willkommene Abschnitt über Elektronenröhren hinzugefügt, den W. Gerlach geschrieben hat. Ganz neu sind das von R. Gross abgefasste Kapitel „Röntgenstrahlenaufnahmen“, „Die Messungen auf dem Gebiete der Radioaktivität“ von F. Paneth und schliesslich die „Optischen Messungen“ von F. Weigert. Meister ihres Faches haben diese Abschnitte geschrieben. Hier kann der Referent das Gebotene nur selbst lernend dankbar hinnehmen, wagt aber keine kritischen Bemerkungen zu machen. Zwischen diese modernen Kapitel eingeschaltet (durch welchen unglückseligen Zufall kommt es da hinein?) steht der etwas veraltete Abschnitt über chemische Dynamik. Ihm täte eine gründliche Umarbeitung not. Wirkt es doch z. B. nahezu irreführend, wenn zwischen die Behandlung der inhomogenen Gleichgewichte und der heterogenen Gleichgewichte

die der homogenen Gleichgewichte dazwischen geklemmt ist. Die Anordnung des Stoffes lässt überhaupt viel zu wünschen übrig. Temperaturmessungen z. B. muss man jetzt an drei verschiedenen Stellen suchen, nämlich in den Kapiteln 4, 18 und 22. Das Löten sucht man vergeblich bei technischen Hilfsarbeiten in Kapitel 6, es findet sich unter elektrischen Messungen in Kapitel 14. Doch dies sind Einzelheiten, die den Wert des Werkes als Ganzes nicht beeinträchtigen. Dieser besteht in der Zuverlässigkeit des Gebotenen, die dadurch gewährleistet ist, dass fast ausschliesslich Methoden und Apparate beschrieben werden, welche die Autoren selbst geprüft haben. Wenn das Buch auch dickleibig ist, so ist es doch nicht weitschweifig. Die Fülle des Materials hätte sich, ohne schwer Entbehrliches zu übergehen, kaum kürzer zusammenfassen lassen. Endlich steht auch die Ausstattung in Druck, Papier und Abbildungen auf der gleichen Höhe wie der wertvolle Inhalt. Daher wird das Buch in der neuen Umarbeitung zweifellos den Platz behaupten, den seine früheren Auflagen errungen haben: Ein unentbehrliches Hilfsbuch, nicht nur für alle physikalischen Chemiker, sondern auch für Chemiker, Physiker, Mediziner und alle anderen Naturwissenschaftler, die sich bei ihrer Forschungsarbeit physikalischer oder chemischer Methoden bedienen. *Riesenfeld.*

Nach der Drucklegung eingegangene Berichtigung.

In der Abhandlung von G. Kornfeld und H. Müller:

„Zur photochemischen Bildung des Chlorwasserstoffs"

Zeitschr. f. physik. Chemie **117**, 242—256 (1925) ist folgendes zu berichtigen:

Auf S. 251 soll es in der ersten Zeile unter Tabelle 4 richtig heissen: $J =$ beob. J $(1 + 0{\cdot}076)$. $J_0 =$ beob. $J_0 (1 - 0{\cdot}066) = 2{\cdot}69$ Skalenteile. 1 Skalenteil $= 7{\cdot}5 \cdot 10^2$ Erg/sec $= 1{\cdot}67 \cdot 10^{14}$ Quanten/sec. Dadurch sind die einzelnen Werte in der Tabelle in der unten angegebenen Weise verändert. Die Ausbeutewerte in der letzten Spalte ergeben einen Mittelwert von $2{\cdot}35 \cdot 10^{-4}$ Molekülen für ein Quantum, demnach ergibt die Berechnung für die Reaktionskonstante $9{\cdot}1 \cdot 10^4$ eine Ausbeute von $1{\cdot}02 \cdot 10^5$ Molekülen für ein Quantum. Die Änderung dieser Mittelwerte gegenüber den früher angegebenen ($2{\cdot}54 \cdot 10^4$ und $1{\cdot}10 \cdot 10^5$) ist völlig bedeutungslos.

J	$\log \frac{J_0}{J}$	$c \cdot 10^3$	p	Δp	n	$J_0 - J$	Δt	a	p_m	ω für p_m	ω für 380 mm
1·83	0·1673	10·23	186								
				78	$7{\cdot}39 \cdot 10^{20}$	0·70	11	$7{\cdot}72 \cdot 10^{16}$	147	$0{\cdot}96 \cdot 10^4$	$2{\cdot}48 \cdot 10^4$
2·15	0·0973	5·95	108								
				47	$4{\cdot}47 \cdot 10^{20}$	0·43	21	$9{\cdot}05 \cdot 10^{16}$	84·5	$0{\cdot}49 \cdot 10^4$	$2{\cdot}22 \cdot 10^4$
2·37	0·0550	3·36	61								

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.

es
tzt
en
er
les
ie-
ate
ch
ch,
ch
he
los
nes
ny-
gs-
.

---

b. J
/sec
nten
nen
ung
ein
10^4

---

r
m

10^4
10^4

